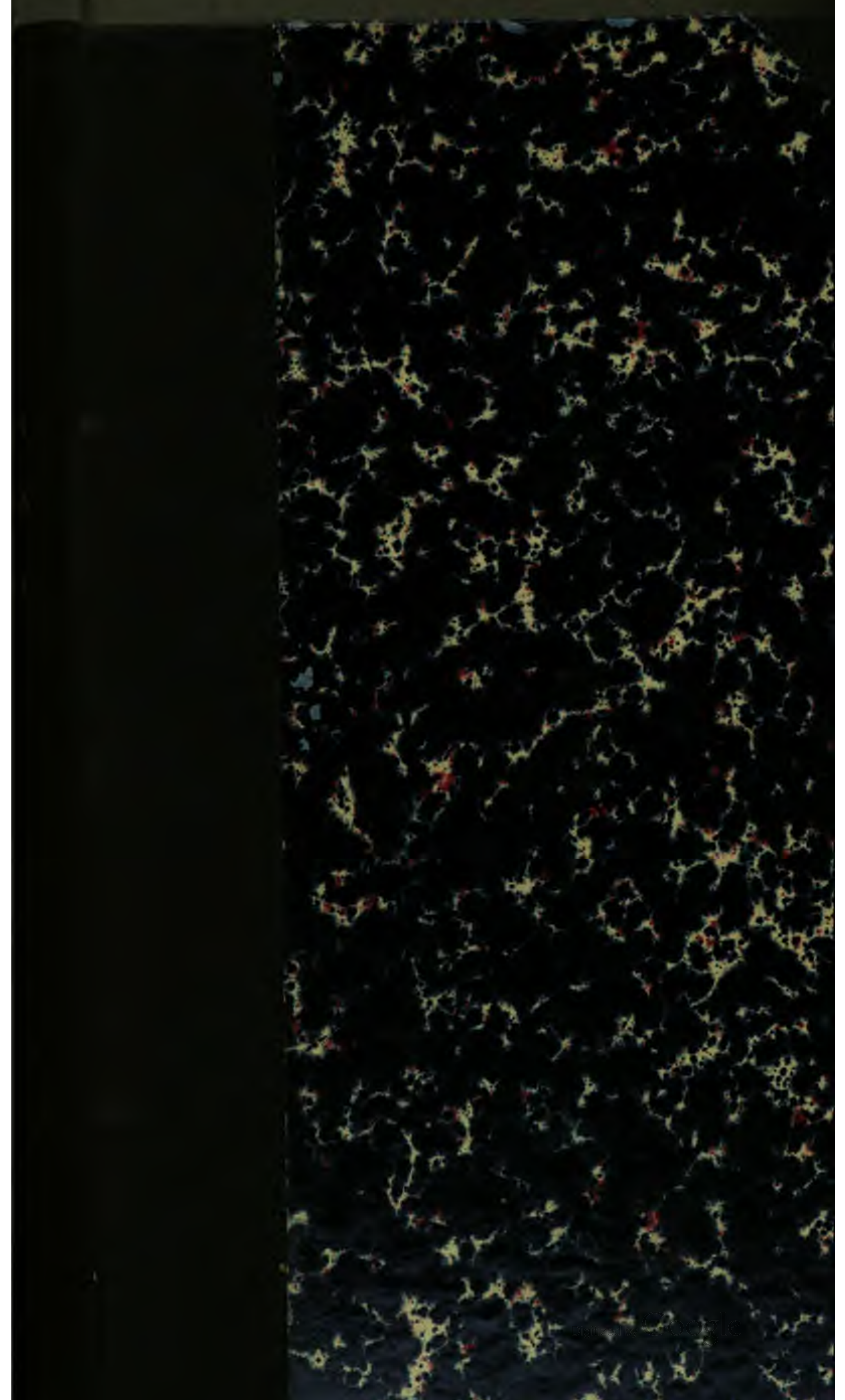


SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

HUNDERTDREIZEHNTER BAND.

WIEN, 1904.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN KLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

CXIII. BAND. ABTEILUNG II b.

JAHRGANG 1904. — HEFT I BIS X.

(MIT 55 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1904.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIII. BAND. I. HEFT.

JAHRGANG 1904. — JÄNNER.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 4 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1904.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 1. Heftes Jänner 1904 des CXIII. Bandes, Abteilung IIb der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Preis des ganzen Heftes: 2 K 30 h = 2 Mk. 30 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIII. BAND. I. HEFT.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Die Darstellung von Alkoholen durch Reduktion von Säureamiden

(I. Teil)

von

R. Scheuble und **E. Loebl.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1904.)

Wie bereits mitgeteilt wurde,[1] läßt sich das Sebacinsäureamid in glatter Reaktion zu dem entsprechenden zweiwertigen Alkohol, dem Dekamethylenglykol, reduzieren. Dieses Resultat, das nach allen bisherigen Arbeiten über die Reduktion von Säureamiden, die in jener Arbeit zitiert sind, auffallen mußte, veranlaßte uns, die Anwendbarkeit derselben Reaktion auf andere Amide zu prüfen.

Es erscheint zu diesem Zwecke, um sich ein sicheres Urteil bilden zu können, durchaus notwendig, in den verschiedenen homologen Reihen der Säuren in systematischer Weise eine gewisse Anzahl von Gliedern zu untersuchen, die nicht allzuweit in der Reihe voneinander abstehen, so daß eine Vorausbestimmung des Verhaltens der dazwischen liegenden, nicht untersuchten Glieder durch Interpolation möglich wird. Auch die Untersuchung der substituierten Säuren (Oxysäuren, Amidosäuren) erscheint nötig, um den Einfluß der Substituenten auf die Reaktion zu erkennen. Ferner ist zu ermitteln, ob sekundäre und tertiäre (alkylierte) Säureamide ein anderes Verhalten zeigen als die primären. So vorteilhaft auch die Anwendung des Amylalkohols als Lösungsmittel ist, da er unter den leichter zugänglichen dasjenige ist, das die höchste Temperatur zu

---

[1] R. Scheuble, Monatshefte für Chemie, *24,* 618 (1903).

erreichen gestattet, so ist doch seine Anwendung bei denjenigen Amiden undurchführbar, die sich entweder darin in allzu geringer Menge lösen oder die bei der Reduktion Alkohole von einem Siedepunkte liefern, der dem des Amylalkohols zu nahe liegt, um eine Trennung durch Destillation zu ermöglichen. Für diese Amide müssen daher andere, geeignetere Lösungsmittel gesucht werden.

Unsere bisherigen Untersuchungen, über die wir in der vorliegenden Arbeit berichten, betreffen die Amide der Sebacinsäure, Korksäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Laurinsäure. Die Ausbeuten an Alkohol waren durchwegs günstig; sie betrugen 24% bis 40% derjenigen, die theoretisch bei quantitativer Reduktion des Amids sich ergeben würden. Wenn man die Ausbeuten hingegen auf den Teil des Amids berechnet, der wirklich in Reaktion tritt, also abzüglich desjenigen Quantums, dem die bei allen Versuchen wiedergewonnene Säure entspricht, so erhöhen sich die Zahlen für die Ausbeuten an Alkohol auf 50% bis 95%. Die zwei Zahlen, die wir der Beschreibung jedes einzelnen Versuches beigefügt haben, sind auf diese beiden Arten berechnet. Zugleich mit dem Alkohol entstehen auch meistens kleine Mengen des betreffenden Amins. Das von uns untersuchte Verfahren empfiehlt sich wegen der guten Ausbeuten überall dort zur Darstellung von Alkoholen, wo die zugehörige Säure mit gleicher Zahl von Kohlenstoffatomen leicht zugänglich ist. Allerdings ist es zweifelhaft, ob bei allen Säuren, besonders bei den niedrigen, die Ausbeuten ebenso gute werden; aus den bisher von uns angestellten Versuchen geht jedoch mit Gewißheit hervor, daß das Verfahren einerseits für die Reihe der einbasischen Fettsäuren von der Laurinsäure (inklusive) aufwärts, anderseits für die Reihe der zweibasischen Säuren (Oxalsäurereihe) von der Korksäure (inklusive) aufwärts sich vorzüglich eignet und jedenfalls alle anderen Methoden, aus einer Säure den zugehörigen Alkohol zu gewinnen, in den Schatten stellt, vielleicht mit Ausnahme der vor kurzem von L. Bouveault und G. Blanc entdeckten Reduktion der Ester.[1] Für die genannten Säuren können wir

[1] Comptes rendus, *136*, 1676; *137*, 60; *137*, 328.

unsere Untersuchungen als abgeschlossen betrachten, ausgenommen die Azelaïnsäure, deren Reduktion zum Nonan-1-9-diol wir uns vorbehalten möchten. Das Dekamethylenglykol (Dekan-1-10-diol), das Oktomethylenglykol (Oktan-1-8-diol), welche beiden bis vor kurzem unbekannt waren und von uns zum erstenmale dargestellt wurden, ferner die höheren Fettalkohole vom Dodecylalkohol aufwärts erscheinen bei Anwendung unseres Verfahrens jetzt als leicht zugängliche Substanzen. Was die niedrigen Fettsäuren von der Laurinsäure abwärts betrifft, ferner die zweibasischen Säuren von der Korksäure abwärts und endlich die Säuren anderer Reihen, erlauben wir uns die Bitte zu wiederholen, daß uns dieses Gebiet, das wir eingangs näher abgegrenzt haben, für einige Zeit überlassen bleibt.

Die fünf Amide, deren Untersuchung im folgenden beschrieben wird, wurden in siedender amylalkoholischer Lösung mit Natrium reduziert, eines davon außerdem auch in äthylalkoholischer Lösung. Da schon geringe Wassermengen den Verlauf der Reaktion schädlich beeinflussen, indem das Amid dadurch teilweise verseift wird, darf nur sorgfältig entwässerter Alkohol benützt werden und auch sonst muß das Reaktionsgemisch vor Feuchtigkeit geschützt werden. Die alkoholische Lösung des Amids wird in einen geräumigen Kolben gebracht, der mit einem Tubus zum Eintragen des Natriums und einem Rückflußkühler verbunden ist. Das Erhitzen geschieht im Ölbade; die Lösung muß in lebhaftem Sieden erhalten werden.[1] Nach beendigter Reduktion kocht man den Kolbeninhalt mehrere Stunden lang mit Wasser, weil das bei der Reduktion unverändert gebliebene Amid zum Zwecke einer leichteren Isolation der Reduktionsprodukte verseift werden muß. Dieser Verseifungsprozeß wird im gleichen Kolben wie die Reduktion vorgenommen, weshalb man bei der Wahl seiner Größe auf

[1] Da man annehmen könnte, daß ein lebhaftes Sieden des Amylalkohols die Wirkung des naszierenden Wasserstoffes möglicherweise herabsetzt, wurden diesbezügliche Versuche mit dem Sebacinsäureamid angestellt. Die Ausbeute an Glykol wurde jedoch bei heftigem Sieden des Amylalkohols nicht nur nicht verschlechtert, sondern der kleinen Temperaturerhöhung entsprechend sogar etwas gebessert.



das Wasser Rücksicht nehmen muß, das später zugesetzt wird. Genauere Angaben über die Einzelheiten der Versuchsanordnung sind in der oben zitierten Arbeit über die Reduktion des Sebacinsäureamids enthalten.

Dekamethylenglykol aus Sebacinsäureamid.

Die diesbezüglichen Versuche sind bereits beschrieben worden.[1] Zum Vergleiche seien hier die Ergebnisse kurz zusammengefaßt.

Die Reduktion geschieht am vorteilhaftesten mit dem Doppelten der theoretischen Menge an Natrium; auf einen Teil Natrium kommen zehn Teile Amylalkohol. Die Ausbeute an Glykol beträgt auf die Gesamtmenge des Amids bezogen 30% der theoretischen, die an Diamin kaum 1%. Auf das verbrauchte Amid bezogen, beträgt die Ausbeute an Glykol 75% (man vergleiche die Einleitung). Andere Reduktionsprodukte, insbesondere solche, in denen nur eine Carboxylgruppe reduziert worden wäre, wurden nicht erhalten.

Alle Versuche, die Ausbeute durch Vermehrung der Natriummenge zu erhöhen, blieben erfolglos. Es zeigt sich nämlich die interessante Erscheinung, daß ein größerer Überschuß an Natrium nichts mehr zur Reduktion beiträgt. Die Ammoniakentwicklung, welche den Reduktionsprozeß begleiten muß ($RCONH_2 + H_4 = RCH_2OH + NH_3$), kommt schon vor dem völligen Verbrauche von etwa dem Doppelten der theoretischen Natriummenge zum Stillstande.[2] Es ist ferner zu beachten, daß

[1] R. Scheuble, Monatshefte für Chemie, *24*, 618 (1903).

[2] Der Grund dieser Erscheinung liegt vermutlich darin, daß das allmählich im Reaktionsgemisch auftretende Natriumamylat das Amid in seine Natriumverbindung überführt:

$$RCONH_2 + R'ONa \rightleftarrows RCONHNa + R'OH.$$

Diese Natriumverbindung scheidet sich sehr bald in festem Zustande aus (daher das milchige Aussehen des Reaktionsgemisches) und entzieht sich dadurch dem Angriffe des naszierenden Wasserstoffes. Je größer nun die Konzentration des Amylats wird, ein um so größerer Teil des Amids verwandelt sich in die nicht reduzierbare Natriumverbindung, bis schließlich bei einer bestimmten Menge von Amylat die Umwandlung quantitativ wird und dem Reduktionsprozeß ein Ende macht.

eine Vermehrung des Natriums mit einer Vermehrung des Amylalkohols, also mit einer jedenfalls ungünstigen Verminderung der Konzentration des Amids verbunden sein muß, da auf einen Gewichtsteil Natrium mindestens zehn Gewichtsteile Amylalkohol kommen müssen, damit die Reaktion gegen Ende nicht allzu träge verläuft.

Oktomethylenglykol aus Korksäureamid.

Die Darstellung des Korksäureamids geschah nach der Methode von Ossian Aschan.[1] Sie ergab eine Ausbeute von beiläufig 50% der theoretischen.

50 *g* Korksäureamid wurden in 1100 *g* wasserfreien Amylalkohols gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und 110 *g* Natrium eingetragen, also das Doppelte der theoretischen Menge. Die weitere Behandlung und die Isolation der Reduktionsprodukte konnte genau so geschehen wie bei der Reduktion des Sebacinsäureamids. Wir konnten auch genau so wie dort die Abscheidung eines festen Körpers, der vermutlich die Natriumverbindung des Amids ist, beobachten. Wir erhielten 10 *g* Oktomethylenglykol.

Die Ausbeute an Glykol beträgt, auf die Gesamtmenge des Amids bezogen, 24% der theoretischen, auf verbrauchtes Amid berechnet, etwa 50%. Die Ausbeute an Diamin ist unbedeutend, immerhin aber etwas größer als beim Sebacinsäureamid. 50% der dem Amid entsprechenden Korksäure konnten wiedergewonnen werden. Die Abwesenheit einbasischer Säuren, deren Entstehung durch einseitige Reduktion des Korksäureamids denkbar wäre, wurde durch Titration der wiedergewonnenen Korksäure bewiesen.

Das Oktomethylenglykol (Oktan-1-8-diol) zeigte nach zweimaligem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther einen Schmelzpunkt von 59 bis 60°. Der Siedepunkt betrug bei 9·5 *mm* 160 bis 162°. Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

---

[1] Berl. Ber., *31*, 2344.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{18}O_2$
C	65·37	65·67
H	12·41	12·44
O	22·22	21·89

Das Oktomethylenglykol ist erst kürzlich von Loebl auf ganz anderem Wege (durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Oktomethylendiamin) dargestellt und beschrieben worden.[1] Der dort angegebene Schmelzpunkt (58·5°) und Siedepunkt (165° bei 11 *mm*) stimmen sehr gut mit den jetzt erhaltenen Zahlen überein.

Hexadecylalkohol aus Palmitinsäureamid.

Die Isolierung der Reduktionsprodukte mußte hier auf anderem Wege geschehen als beim Sebacinsäure- und Korksäureamid. Denn das bei der Verseifung des nicht reduzierten Amids erhaltene palmitinsaure Natrium geht nicht wie die Natriumsalze der Sebacinsäure und Korksäure in die wässerige Lösung, sondern in die darauf schwimmende amylalkoholische Schichte. Wir schieden daher die Palmitinsäure als Baryumsalz ab, das in beiden Flüssigkeiten praktisch unlöslich ist. Einen Weg für die Isolierung des Amins zu suchen, die sich auch nicht wie bei der Sebacinsäure hätte durchführen lassen, blieb uns erspart, da sich hier überhaupt keine nennenswerte Menge von Amin bildet.

Die Ausbeute an Alkohol beträgt, auf die Gesamtmenge des Amids bezogen, 38% der theoretischen, auf das verbrauchte Amid bezogen, 95%. 60% der dem verwendeten Amid entsprechenden Palmitinsäure können zurückgewonnen werden.

Die Ausführung der Reduktion geschah in der folgenden Weise: 50 *g* Palmitinsäureamid werden in 750 *g* Amylalkohol eingetragen, dieser zum Sieden erhitzt und dann 75 *g* Natrium,

[1] Monatshefte für Chemie, *24,* 391 (1903).

d. i. das Vierfache der theoretischen Menge, sukzessive eingetragen. Das Reaktionsgemisch bleibt klar; offenbar bildet sich hier keine unlösliche Natriumverbindung des Amids. Dies dürfte auch der Grund der guten Ausbeute sein. Wenn das Natrium verbraucht ist, läßt man den Kolbeninhalt auf etwa 100° sich abkühlen, fügt dann zirka 750 *g* Wasser hinzu und kocht mehrere Stunden unter Rückflußkühlung, um das Amid zu verseifen. Hierauf gibt man ungefähr 200 *g* kristallisiertes Chlorbaryum in möglichst konzentrierter wässeriger Lösung hinzu und setzt das Kochen noch etwa 1 Stunde lang fort. Das Baryumpalmitat scheidet sich teils sofort, teils beim Erkalten als voluminöse, schuppig-kristallinische Masse ab. Um alle Palmitinsäure zu binden, wären weniger als 200 *g* Chlorbaryum nötig; indessen ist zu berücksichtigen, daß aus dem ursprünglich in der Lösung vorhandenen Natriumhydroxyd sich allmählich etwas Carbonat bildet, das einen Teil des Chlorbaryums in Form von Baryumkarbonat niederschlägt. Nach dem völligen Erkalten saugt man die Flüssigkeit vom Niederschlage so vollständig als möglich ab und wäscht mit Amylalkohol nach. Aus dem Niederschlage kann man durch Kochen mit verdünnter Salzsäure die unveränderte Palmitinsäure regenerieren. Das Filtrat besteht aus zwei Schichten. Die untere (wässerige) enthält nur Chlorbaryum und Ätznatron, beziehungsweise Chlornatrium und Ätzbaryt, die obere (amylalkoholische) den Hexadecylalkohol. Man hebt die letztere ab, wäscht sie mit verdünnter Salzsäure, um ihr die letzten Reste anorganischer Substanz zu entziehen, hebt wieder ab, trocknet sie mit Kaliumcarbonat und destilliert dann den größten Teil des Amylalkohols im Ölbade ab. Der Rückstand enthält den Hexadecylalkohol neben wenig Amylalkohol. Von der Abwesenheit des Hexadecylamins kann man sich durch eine Stickstoffprobe überzeugen. Man unterwirft nun das Gemisch der Destillation im Vakuum. Sobald der Hexadecylalkohol überzugehen anfängt, wechselt man die Vorlage. Das Destillat erstarrt schon im Rohre des Fraktionierkolbens, weshalb man durch Erwärmen desselben nachhelfen muß. Es gehen zirka 18 *g* fast völlig reinen Alkohols über; im Kolben bleibt ein unbedeutender Rückstand.

Der so gewonnene Hexadecylalkohol zeigt nach einer nochmaligen Destillation im Vakuum einen vollkommen scharfen Schmelzpunkt von 49·3° (nach der Literatur 49·5°); der Siedepunkt beträgt bei 9·5 *mm* 182 bis 184° (nach der Literatur bei 15 *mm* 189·5°). Die Elementaranalyse ergab:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_{16}H_{34}O$
C	78·92	79·23
H	14·27	14·19
O	6·81	6·58

Oktodecylalkohol aus Stearinsäureamid.

Dieser Versuch konnte ganz analog dem eben beschriebenen ausgeführt werden. Der Oktodecylalkohol wurde in derselben Ausbeute erhalten wie der Hexadecylalkohol.

Dodecylalkohol aus Laurinsäureamid.

Das Laurinsäureamid wurde nach dem Aschanschen Verfahren[1] dargestellt; die Ausbeute betrug 75 % der theoretischen.

Die Abscheidung der bei der Reduktion unverändert gebliebenen Laurinsäure konnte auch hier mittels des Baryumsalzes geschehen, da dieses in der Kälte sowohl in Wasser als in Amylalkohol unlöslich ist. Die Isolierung des Amins, das bei der Reduktion des Laurinsäureamids in nicht unerheblicher Menge entsteht, bereitete eigentümliche Schwierigkeiten. Die beim Sebacinsäure- und Korksäureamid eingeschlagene Methode, wonach die Diaminchlorhydrate der amylalkoholischen Lösung einfach durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen wurden, ist hier nicht durchführbar, weil das Dodecylaminchlorhydrat in Amylalkohol weit löslicher ist als in Salzsäure. Vor allem muß erwähnt werden, daß seine Löslichkeit in Salzsäure sehr von deren Konzentration abhängt. In reinem Wasser ist es ziemlich leicht löslich; doch ist es darin stark hydrolytisch

[1] Berl. Ber., *31*, 2344.

gespalten. Diese Lösung zeigt ganz ähnliche physikalische Eigenschaften wie eine Seifenlösung. In Zwanzigstelnormalsalzsäure löst sich das Chlorhydrat noch ebenso gut; dagegen ist es in halbnormaler Salzsäure bereits schwer löslich und bei noch größerer Konzentration der Salzsäure ganz unlöslich. Durch Normalsalzsäure kann man daher das Chlorhydrat aus seiner Lösung in Zwanzigstelnormalsalzsäure ausfällen. Wir machten auch den Versuch, wie sich 1 *g* Dodecylaminchlorhydrat zwischen 50 *g* Zwanzigstelnormalsalzsäure und 50 *g* Amylalkohol verteilt; wir fanden dabei das ungünstige Resultat, daß das Chlorhydrat fast quantitativ vom Amylalkohol aufgenommen wird. Die Verteilung von 1 *g* Chlorhydrat zwischen 50 *g* derselben Salzsäure und 50 *g* Äther erfolgt hingegen gerade umgekehrt; es geht fast quantitativ in die salzsaure Lösung. Das zu allen diesen Vorversuchen benötigte Dodecylaminchlorhydrat bereiteten wir nach Krafft durch Reduktion von Lauronitril, das aus dem Laurinsäureamid durch Destillation mit Phosphorpentoxyd gewonnen wurde.[1] Aus den beschriebenen Vorversuchen ergab sich, daß in der zunächst vorliegenden amylalkoholischen Lösung die Trennung des Dodecylamins vom Dodecylalkohol undurchführbar ist und daß man deshalb die amylalkoholische Lösung in eine ätherische verwandeln muß, der sich das Aminchlorhydrat leicht durch Zwanzigstelnormalsalzsäure entziehen läßt.

Die Ausbeute an Dodecylalkohol betrug auf die Gesamtmenge des Amids berechnet 25% der theoretischen, die an Amin etwa 1%. Auf verbrauchtes Amid berechnet ergibt sich eine 50prozentige Ausbeute an Alkohol, da 50% der dem Amid entsprechenden Laurinsäure zurückgewonnen werden konnten.

Der Versuch wurde in der folgenden Weise durchgeführt: 50 *g* Laurinsäureamid werden in 800 *g* Amylalkohol gelöst und 69 *g* Natrium, somit das Dreifache der theoretischen Menge, in die siedende Lösung eingetragen. Nach völliger Auflösung des Natriums werden 800 *g* Wasser in das etwas abgekühlte Gemisch gegossen und dieses zum Zweck der Verseifung des nicht reduzierten Amids 6 Stunden lang im Kochen erhalten.

[1] Berl. Ber., *15*, 1729; *23*, 2363.

Dann wird eine konzentrierte wässerige Lösung von etwa 250 *g* kristallisiertem Chlorbaryum hinzugefügt (auf das noch übrige Amid würde sich weniger berechnen; der Überschuß wird zum Teile wegen des eventuell vorhandenen Natriumcarbonats zugegeben) und damit noch etwa 1 Stunde lang gekocht. Nach dem völligen Erkalten saugt man die Flüssigkeit von dem voluminösen Niederschlag ab, der aus Baryumlaurat und etwas Baryumcarbonat besteht und zur Regenerierung der unveränderten Laurinsäure dienen kann. Man zersetzt ihn zu diesem Zweck mit heißer, verdünnter Salzsäure. Die zwei Schichten des Filtrats werden getrennt. Die untere (wässerige) ist wertlos; sie enthält nur Chlorbaryum und Ätznatron, respektive Chlornatrium und Ätzbaryt. Die amylalkoholische Schichte, welche den Dodecylalkohol und das Dodecylamin enthält, wird zunächst mit Wasser gewaschen und dann mit Kaliumcarbonat getrocknet. Man destilliert hierauf die Hauptmenge des Amylalkohols im Ölbad ab und nimmt den Rückstand in etwa 500 *g* Äther auf. Die dabei auftretende feste Abscheidung wird später besprochen werden. Dann fügt man solange tropfenweise konzentrierte Salzsäure hinzu, bis die Flüssigkeit eben sauer reagiert. Hierauf setzt man 500 cm^3 Zwanzigstelnormalsalzsäure hinzu und schüttelt damit gut durch. Der geringfügige weiße Niederschlag, der sich weder in der Salzsäure noch im Äther löst, wird jetzt abfiltriert. Das klare Filtrat besteht aus zwei Schichten, welche getrennt werden. Die wässerige Schichte wird auf dem Wasserbad eingedampft; sie hinterläßt das Dodecylaminchlorhydrat, das man leicht durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und starker Salzsäure (der man Tierkohle zur Entfärbung zusetzen kann) rein erhält. Die ätherische Lösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Der flüssige Rückstand enthält den Dodecylalkohol neben Amylalkohol. Er wird der Destillation im Vakuum unterworfen. Der Amylalkohol geht bei einem Druck von 15 *mm* unterhalb einer Ölbadtemperatur von 120° vollständig über; der Dodecylalkohol hingegen beginnt erst oberhalb einer Ölbadtemperatur von 150° zu destillieren. Das Destillat erstarrt sehr bald in der Vorlage und ist fast völlig rein. Man erhält etwa 11 *g*.

Zum Zweck der Bestimmung der physikalischen Konstanten und zur Elementaranalyse wurde der so gewonnene Dodecylalkohol nochmals im Vakuum destilliert; man erhält ihn bei der zweiten Destillation so rein, daß er trotz seinem niedrigen Erstarrungspunkt bereits im Ansatzrohr des Kolbens erstarrt. Der Schmelzpunkt wurde mit aller Sorgfalt nach zwei Methoden (sowohl mit einer minimalen Substanzmenge in einem am Quecksilbergefäß des Thermometers befestigten Kapillarröhrchen als mit einer bedeutenden Substanzmenge und darin eingetauchtem Thermometer) bestimmt; er betrug nach beiden Methoden 22·6°, erscheint somit etwas niedriger als der in den Handbüchern der Chemie angegebene von 24°. Der Siedepunkt zeigte dagegen mit dem von anderer Seite angegebenen völlige Übereinstimmung: bei 15 *mm* 143°, bei 20 *mm* 150°. Die absolute Reinheit der Substanz wurde durch die Elementaranalyse bewiesen:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_{12}H_{26}O$
C	77·38	77·32
H	14·11	14·10
O	8·51	8·58

Vom erhaltenen Aminchlorhydrat konnte das Chloroplatinat dargestellt werden; ferner wurde sein Gehalt an Chlorwasserstoff durch Titration mit der Theorie übereinstimmend gefunden.

Die Natur des früher erwähnten weißen Niederschlags, der bei der Extraktion des Amins mit Zwanzigstelnormalsalzsäure abfiltriert werden muß, konnte noch nicht festgestellt werden. Seine Menge kann übrigens kaum 1% des verwendeten Amids betragen. Die Substanz ist in Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslich, ganz unlöslich dagegen in Wasser, Salzsäure, Kalilauge und Äther. Es gelingt sehr leicht, sie aus einem Benzol-Äthergemisch umzukristallisieren. Der Schmelzpunkt liegt auffallend hoch, er wurde nicht ganz scharf bei 195° gefunden. Wir setzen die diesbezüglichen Untersuchungen fort.

Dodecylalkohol aus Laurinsäureamid durch Reduktion in äthylalkoholischer Lösung.

Da unter den Amiden, deren Reduktion wir demnächst untersuchen wollen, sich bereits solche befinden, die nicht in amylalkoholischer Lösung reduziert werden können, machten wir den Versuch, das Laurinsäureamid, dessen Verhalten bei der Reduktion in amylalkoholischer Lösung uns schon bekannt war, zum Vergleich auch in äthylalkoholischer Lösung bei sonst genau gleichen Bedingungen zu reduzieren.

Das Resultat war ganz das erwartete: die Ausbeute an Dodecylalkohol ist nur halb so groß wie bei Anwendung des Amylalkohols, sie beträgt auf die Gesamtmenge des Amids berechnet etwa 12% der theoretischen, auf den verbrauchten Teil des Amids berechnet aber 40%, da etwa 70% der Säure zurückgewonnen werden konnten. Vom Amin ist hingegen sogar etwas mehr erhalten worden als bei der Reduktion in amylalkoholischer Lösung. Der unbekannte Körper vom Schmelzpunkt 195°, der bei der Reduktion in Amylalkohol entstand, hat sich auch hier in derselben geringen Menge gebildet. Die Verminderung der Ausbeute bei Benützung des Äthylalkohols wird offenbar durch die niedrigere Reaktionstemperatur bedingt. Vielleicht könnte man mit Äthylalkohol ebenso gute Resultate erzielen wie mit Amylalkohol, wenn man die Reduktion bei erhöhtem Druck in einem geeigneten Autoklaven vornähme, so daß die Temperatur der Lösung der des siedenden Amylalkohols gleichkäme.

Wir führten den Versuch in der folgenden Weise aus: 50 *g* Laurinsäureamid werden in 800 *g* Äthylalkohol gelöst und in die zum Sieden erhitzte Lösung 69 *g* Natrium eingetragen. Nach etwa 2 Stunden, wenn sich alles Natrium gelöst hat, fügt man 800 *g* Wasser hinzu und kocht damit etwa 3 Stunden. Nach vollendeter Verseifung gibt man zur teilweisen Entwässerung eine bedeutende Menge Kaliumcarbonat hinzu und läßt das Gemisch mehrere Stunden stehen. Die Flüssigkeit wird hierauf abgegossen[1] und die Hauptmenge des Äthylalkohols

[1] Das Natriumlaurat wird hiebei keineswegs von der Pottasche zurückgehalten, da es in Äthylalkohol leicht löslich ist.

daraus im Wasserbad abdestilliert. Zu dem Rückstand, der aus zwei Schichten besteht, fügt man Äther hinzu und filtriert das sich zum Teil abscheidende Natriumlaurat ab. Das Filtrat wird (etwa in einem Schacherlschen Apparat) mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug, welcher wesentlich nur Dodecylalkohol und Dodecylamin enthält, wird zunächst mit wenig Wasser gewaschen und dazu tropfenweise konzentrierte Salzsäure bis zum Eintritt der sauren Reaktion hinzugesetzt. Hierauf schüttelt man den Äther mit etwa dem gleichen Volumen Zwanzigstelnormalsalzsäure durch und filtriert den etwa sich abscheidenden Niederschlag (es ist dies der fragliche Körper vom Schmelzpunkt 195°) ab. Das Filtrat besteht aus zwei Schichten; die wässerige wird auf dem Wasserbad eingedampft und liefert das Dodecylaminchlorhydrat (1·5 *g*); die ätherische wird mit Kaliumcarbonat getrocknet; dann destilliert man den Äther und den restlichen Äthylalkohol ab und unterwirft schließlich den wesentlich aus Dodecylalkohol bestehenden Rückstand der Destillation im Vakuum. Man erhält 6 *g* Dodecylalkohol, der alsbald in der Vorlage erstarrt. Aus dem Natriumlaurat, das nach dem Zusatz von Äther sich abscheidet, ferner aus der wässerigen Lösung, die nach der Extraktion mit Äther zurückbleibt, kann die unveränderte Laurinsäure zurückgewonnen werden.

Über die Selbstspaltung roher tierischer Fette

(vorläufige Mitteilung)

von

P. Pastrovich.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jänner 1904.)

Gelegentlich der Fortsetzung der Versuche über den Einfluß der Gegenwart verschiedener Eiweißkörper auf Fette [1] wurde die Beobachtung gemacht, daß besonders Leimsubstanz eine große fettspaltende Wirkung ausübt. Da die Herstellung einer bei 35° C. haltbaren Emulsion von geschmolzenem Fett und der Lösung der Eiweißkörper bei den meisten Fetten versagt, war anzunehmen, daß die Spaltung in noch vollkommenerer Weise bei Anwendung eines natürlichen Gemisches von Fett mit Leimsubstanz, wie dasselbe die rohen tierischen Fette darbieten, vor sich gehen müßte. Diesbezügliche Versuche hat vor einigen Jahren bereits E. Dieterich, [2] allerdings von einem anderen Gesichtspunkte ausgehend, angestellt und dabei für rohes Schweinefett und rohen Rindstalg konstatiert, daß bei achtwöchentlichem Stehenlassen dieser Rohfette bei der Temperatur von 30 bis 35° C. eine ziemlich beträchtliche Abspaltung freier Fettsäuren stattfindet.

Die vorliegenden Versuche sollten nun nicht nur die Spaltung rohen tierischen Fettes unter der angegebenen Behandlung

[1] P. Pastrovich und F. Ulzer, Ber. der Deutschen chem. Ges., 1903, *36*, 209.

[2] Chem. Revue über die Fett- und Harzind., 1899, *6*, 168, 181, 201.

nachweisen, sondern hauptsächlich bezwecken zu erfahren, ob und durch welche einfachen Mittel es möglich wäre, die Spaltung so weit zu führen, daß das Rohfett quantitativ oder wenigstens nahezu quantitativ in Fettsäuren und Glyzerin zerlegt wurde, was speziell für Rohtalg in einzelnen Fällen auch von praktischem Wert wäre. Es wurden daher die Versuche vorerst mit rohem Rindstalg durchgeführt und mußten die diesbezüglichen Untersuchungen Dieterich's wiederholt werden. Hiebei ergaben sich insofern andere Resultate, als die Selbstspaltung in der Regel in viel schnellerer Zeit und bis zu einem bedeutend höheren Gehalte an freien Fettsäuren vor sich ging. Während Dieterich für rohen Rindstalg bei achtwöchentlichem Stehenlassen bei 30 bis 35° C. ein Ansteigen der Säurezahlen von 0·952 auf 69·385, beziehungsweise von 0·728 auf 43·78 und bei Gegenwart von 10% Wasser auf 64·23 beobachten konnte, wurden, wie aus den weiter unten folgenden Versuchstabellen ersichtlich ist, bedeutend höhere Säurezahlen meist schon nach 8 bis 14 Tagen erhalten.

Die Annahme, daß die Spaltung des Rohtalges wahrscheinlich durch die Zersetzungsprodukte der Leimsubstanz der das Fett einhüllenden Membranen verursacht wird, findet durch die Erfahrung der Praxis, daß geschmolzener Talg, welcher längere Zeit mit den Grieben stehen bleibt, schnell säuert, Bestätigung. Es sprechen dafür weiters die Ergebnisse der

Versuchsreihe I. Hiezu wurden die den rohen Talg einhüllenden Membranen isoliert, die etwa daran haftenden Fetteilchen abgeschabt (die Extraktion wurde absichtlich unterlassen) und anhaftendes Blut durch Abwischen mit feuchtem Filtrierpapier entfernt; die Membranen wurden hierauf an der Luft getrocknet und fein zerhackt. Dieselben wurden mit Kottonöl, welches mit mindestens 6% Wasser (der zur Spaltung nötigen Menge) versetzt worden war, zusammengebracht und in gut verschlossenen Flaschen in einem auf 35° C. erwärmten Raum im Dunkeln unter täglich einmaligem Umschütteln stehen gelassen; bei Versuch 3 wurden 2 cm^3 Normalschwefelsäure bei Versuch 4 1 cm^3 Normalkalilauge zugesetzt.

	Versuch:	1	2	3	4
Säurezahl	zu Beginn	0·36	0·36	0·36	0·36
	nach 1 Tage	1·75	2·70	0·35	0·31
	» 2 Tagen	9·28	11·73	0·36	0·37
	» 3 »	18·16	17·79	0·37	—
	» 4 »	38·65	—	—	0·48
	» 5 »	64·15	34·10	0·62	—
	» 6 »	—	—	—	25·03
	» 7 »	—	57·69	1·20	—
	» 8 »	101·59	—	—	57·95
	» 9 »	—	84·18	2·43	—
	» 11 »	—	—	—	86·34
	» 12 »	—	102·11	3·86	—
	» 14 »	—	—	—	104·44
	» 15 »	—	112·78	7·47	—
	» 19 »	—	121·57	11·41	120·00
	» 24 »	—	127·82	—	123·18

Es wurden angewendet:

Versuch:	1	2	3	4
Kottonöl	100	100	100	100 *g*
Membranen	10	5	5	5 *g*
Wasser	6	12	10	11 *g*
Normalschwefelsäure	—	—	2	— cm^3
Normalkalilauge	—	—	—	1 cm^3

Spaltung ist also in der Tat eingetreten und war dieselbe, wie vorauszusehen, bei Gegenwart von 10% Membranen größer als bei Anwendung der halben Menge derselben; Schwefelsäure verlangsamte die Fettspaltung bedeutend, während dieselbe bei Gegenwart von Kalilauge nur in den ersten Tagen verzögert wurde, dann stärker einsetzte, um schließlich mit der Spaltung des nur mit Membranen und Wasser versetzten Öls ziemlich gleichen Schritt zu halten.

Bei den folgenden Versuchen wurde Rohtalg von verschiedenen Körperteilen des Rindes verwendet, nachdem der-

selbe vorher von etwa anhaftendem Blut möglichst gereinigt und dann auf der Fettquetschmaschine zerkleinert worden war. Derselbe wurde, mit den entsprechenden Zusätzen versehen, in gut schließenden Gläsern im Dunkeln einer Temperatur von 35° C. dauernd ausgesetzt, wobei gleichzeitig ein Glas mit gemahlenem Rohtalg allein als Kontrollprobe hingestellt wurde. Die als zu Beginn der Versuche angegebenen Säurezahlen wurden durch Titrieren des betreffenden ausgeschmolzenen Rohtalges mit Zehntelnormalkalilauge in ätheralkoholischer Lösung ermittelt. Vor Untersuchung der einzelnen Proben wurde der Inhalt der Gläser gründlich durchgerührt, die entnommene Probe, wenn nötig, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, auf dem Wasserbade geschmolzen, mehrmals mit heißem Wasser gewaschen, das Fett filtriert, getrocknet und in ätheralkoholischer Lösung entweder mit Zehntel- oder mit Halbnormalkalilauge titriert.

		Versuchsreihe II. Kleiner Kerntalg.		Versuchsreihe III. Talg von den Taschen.	
	Versuch:	5	6	7	8
Säurezahl	zu Beginn	0·88	0·88	0·60	0·60
	nach 1 Tage ...	—	—	4·54	6·92
	» 2 Tagen ..	—	—	19·81	66·45
	» 3 » ..	—	—	46·32	127·26
	» 5 » ..	160·09	170·06	88·44	152·54
	» 7 » ..	173·50	181·61	180·24	178·44

Angewendet wurden:

Versuch:	5	6	7	8
Rohtalg	100	100	100	100 *g*
Wasser	—	12	—	12 *g*

Versuchsreihe IV.

Rohtalg von den Eingeweiden (Bandeltalg).

	Versuch:	9	10	11	12	13	14	15
Säurezahl	zu Beginn	2·64	2·64	2·64	2·64	1·36	1·36	0·36
	nach 1 Tage	16·97	16·33	14·70	10·24	8·47	3·20	—
	nach 3 Tagen	27·26	47·56	25·98	28·96	15·68	4·01	0·39
	» 5 »	32·99	79·33	44·49	76·86	20·78	4·95	—
	» 7 »	39·91	104·42	55·76	126·50	24·88	6·02	0·35
	» 9 »	47·45	119·53	72·22	146·54	30·87	6·91	0·37
	» 11 »	56·89	133·58	90·85	161·28	47·46	7·79	0·41
	» 14 »	66·97	143·32	102·81	168·31	—	11·63	0·40
	» 16 »	—	150·29	105·29	174·60	—	13·05	0·39
	» 22 »	85·78	152·85	114·33	177·95	49·22	—	0·41

Angewendet:

Versuch:	9	10	11	12	13	14	15
Rohtalg	100	100	100	100	50	50	— *g*
Wasser	—	12	18	9	12	9	9 *g*
$n/_2$ Ammoniak	—	—	—	3	—	3	3 *cm*³
Kottonöl	—	—	—	—	50	50	100 *g*

Versuchsreihe V.

Rohtalg vom Netz; Temperatur bei Versuch 22: 17·5° C.

	Versuch:	16	17	18	19	20	21	22
Säurezahl	zu Beginn	0·96	0·96	0·96	0·96	0·96	0·96	0·96
	nach 2 Tagen	4·90	6·75	4·97	2·65	1·14	3·57	2·01
	» 9 »	13·43	45·67	47·71	11·41	2·10	16·16	8·37
	» 16 »	18·19	87·34	107·64	33·74	3·22	21·28	16·75
	» 23 »	20·67	124·43	145·25	53·66	18·12	24·42	27·63
	» 30 »	22·07	135·63	154·52	67·16	31·23	25·56	32·97
	» 37 »	27·55	146·18	159·40	80·86	37·35	27·29	40·96
	» 44 »	—	156·81	160·21	86·65	41·39	28·19	48·43
	» 72 »	28·10	156·69	164·51	97·71	42·14	31·65	61·94

Verwendet wurden:

Versuch:	16	17	18	19	20	21	22
Rohtalg	100	100	100	100	100	50	100 *g*
Derselbe geschmolzen	—	—	—	—	—	50	— *g*
$n/_2$ Ammoniak	—	—	1	3	5	—	— *cm*³
Wasser	—	12	11	9	7	12	— *cm*³

Versuchsreihe VI.

Rohtalg von den Nieren.

	Versuch:	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
Säurezahl	zu Beginn	0·67	0·67	0·67	0·67	0·67	0·67	0·67	0·67	0·67	0·67	0·67	0·67
	nach 2 Tagen	4·02	4·85	2·05	2·52	—	4·43	4·48	4·65	4·45	2·71	1·90	0·86
	» 9 »	18·11	45·42	11·51	4·22	14·76	45·70	16·50	22·81	22·42	12·48	10·55	0·83
	» 16 »	29·20	76·69	18·64	4·56	25·64	103·29	31·08	64·56	69·73	34·05	21·67	0·85
	» 30 »	40·37	109·93	20·55	4·72	72·76	142·00	60·77	83·83	148·58	87·18	58·33	0·83
	» 58 »	62·79	128·48	35·88	5·68	115·79	155·05	84·44	157·15	165·23	115·12	111·85	1·09
	» 163 »	104·67	138·60	39·41	6·87	136·51	159·45	92·82	157·18	172·80	—	135·09	2·25

Angewendet waren;

Versuch:	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
Rohtalg	100	100	100	100	100	100	100	100	100	50	50	— *g*
Derselbe geschmolzen	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	50	100 *g*
$^n/_2$ Ammoniak	—	—	—	—	1	—	—	—	1	—	1	1 *cm*³
$^n/_2$ Kalilauge	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	— *cm*³
$^n/_2$ Salzsäure	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	— *cm*³
Wasser	—	12	—	—	11	11	11	18	17	12	11	11 *cm*³
Chloralhydratlösung, zweiprozentig	—	—	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sublimatlösung, zweiprozentig	—	—	—	12	—	—	—	—	—	—	—	—

Die Versuche mußten hier unterbrochen werden.

Vor allem fallen die bei Rohtalg verschiedener Körperteile auftretenden Unterschiede in der Geschwindigkeit der Spaltung auf, welche ganz beträchtlich sind. Es dürfte diesem Umstande auch die Verschiedenheit zwischen den Dieterich'schen und den vorliegenden Beobachtungen zuzuschreiben sein. Aus Untersuchungen von Leopold Mayer[1] und vom Verfasser[2] ist bekannt, daß die Zusammensetzung des verschiedenen Körperteilen entnommenen Rindstalges ziemlich großen Schwankungen unterliegt und ist dies auch für andere tierische Fette konstatiert worden. Nach den vorliegenden Versuchen tritt bei oleïnreicherem Rohtalg eine größere Spaltungsgeschwindigkeit auf als bei oleïnärmeren.

Durch zugesetztes Wasser wird die Spaltung immer und in einzelnen Fällen sehr erheblich befördert; es scheint also die Menge des im Rohfett enthaltenen Wassers zur Spaltung des Fettes und zugleich zum vollständigen Abbau der Eiweißkörper nicht zu genügen. Der die größte Beschleunigung der Spaltung hervorbringende Wasserzusatz dürfte zwischen 12 und 18% liegen.

Gegenwart von Ammoniak oder von Kalilauge in sehr geringer Menge befördert die Spaltung bedeutend, während größere Mengen dieser Körper verzögernd auf dieselben wirken. Über die den günstigsten Erfolg hervorbringenden Mengen von Alkalien ist Genaueres noch nicht bekannt; es scheint auch hier ein Zusammenhang mit der Zusammensetzung der zu spaltenden Fette zu bestehen. Eigentümlich ist, daß auch hier, bei den geringen Mengen zugesetzten Alkalis und Ammoniaks, ein Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit auftritt (Versuch 27 und 28), wie ein solcher zwischen fixen Alkalien und Ammoniak von Ostwald und anderen bei der Verseifung der Ester beobachtet wurde.

Verdünnte Mineralsäuren wirken verzögernd auf die Spaltung ein, ebenso zweiprozentige Chloralhydratlösung; zweiprozentige Sublimatlösung stellt die Spaltung nahezu ein.

[1] Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, IV. Aufl., 836.
[2] Ibid., 837.



Die Versuche, durch Zusatz von Rohtalg zu anderen Fetten die Spaltung auf diese zu übertragen, gaben sehr verschiedene Resultate; in dem einen Falle, wo gleiche Teile Rohtalg und Kottonöl gemischt worden waren, war die Spaltung nur bis zu ungefähr zwei Drittel der der zugesetzten Rohtalgmenge entsprechenden vorgeschritten (Versuch 10 und 13); in einem anderen Falle, wo gleiche Teile roher und geschmolzener Talg zusammengebracht worden waren, war die eingetretene Spaltung größer als die der zugesetzten Rohtalgmenge entsprechende (Versuch 24 und 32), so daß hier außer dem zugesetzten Rohtalg noch ungefähr 25% des geschmolzenen Talges gespalten worden waren.

Durch Zusatz geringer Mengen Ammoniak zu Kottonöl und zu Talg war, wie anzunehmen, keine nennenswerte Spaltung dieser Fette eingetreten.

Der Geruch der in Zerzetzung begriffenen Fettmassen ist nicht unangenehm, säuerlich, manchmal an frischen Käse erinnernd; die Farbe entspricht der des angewandten Rohfettes; nur die Zusätze von Ammoniak oder fixen Alkalien enthaltenden Massen sind rötlichgelb gefärbt. Zu Beginn der Spaltung tritt freies Ammoniak auf. Die durch Ausschmelzen der Reaktionsmassen erhaltenen Fettsäuren sind nur dann, wenn mit Zusätzen von Basen gearbeitet wurde, etwas gelblich gefärbt, sonst immer farblos und enthalten immer geringe Mengen Ammoniakseifen, weswegen es behufs genauer Bestimmung der Säurezahlen nötig ist, das Schmelzen der Proben unter Zusatz verdünnter Säuren vorzunehmen. Hiebei trat bei allen nur mit Wasser oder mit Alkalien versetzten Proben starker Geruch nach Ameisensäure auf (Abbau der Eiweißkörper), welche auch sonst noch durch ihre charakteristischen Reaktionen nachgewiesen werden konnte.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten der Spaltung für die einzelnen Zeitabschnitte ergab keine konstanten Zahlen; vielmehr sind die Geschwindigkeitskoeffizienten in der ersten Phase oder in einer der ersten Phasen am größten, um dann stetig zu fallen; es erinnert dies an die von Ostwald [1]

[1] W. Nernst, Theoretische Chemie, III. Aufl., 516.

konstatierte Tatsache des Zurückgehens des Geschwindigkeitskoeffizienten bei der Verseifung von Amylacetat durch Ammoniak infolge der hemmenden Einwirkung des gebildeten neutralen Ammoniumsalzes.

Trotzdem der Einfluß der Gegenwart verdünnter Säuren und verdünnter Alkalien auf die besprochenen Spaltungsvorgänge an ähnliche Erscheinungen bei einigen durch Fermente hervorgerufenen Vorgängen erinnert, so gelang es bisher weder aus den das Rohfett einhüllenden Membranen, noch aus dem Fette selbst ein Enzym zu isolieren; es geht ja auch aus der mit Quecksilberchlorid versetzten Probe hervor, daß, wenn überhaupt ein Enzym vorhanden wäre, dessen Menge eine nur ganz geringe sein könnte. Die nahezu vollständige Einstellung der Spaltung in diesem Versuche deutet vielmehr auf das Vorhandensein von Kleinlebewesen und sprechen viele Umstände dafür, daß dies aerobe Mikroben seien; diese veranlassen den Abbau der Eiweißkörper, wodurch das Auftreten von Ammoniak bedingt ist, und dieses wirkt verseifend auf die Fette ein. Es ist also auch hier, der Ansicht von Duclaux [1] gemäß, eine Wechselwirkung zwischen den Umsetzungsprodukten der Eiweißkörper und den Umsetzungen des Fettes anzunehmen.

Nun ist bekannt, daß so geringe Mengen Ammoniak, wie sich dieselben durch die Zersetzung der das Rohfett einhüllenden Membranen bilden, bei der Versuchstemperatur von 35° C. Neutralfette nicht oder nur in äußerst geringer Menge verseifen. Da weiters die Ammoniakseifen zu den äußerst labilen Verbindungen zu zählen sind, welche sehr leicht ihr Ammoniak abgeben, so dürfte die Annahme, daß die durch eine kleine Menge Ammoniak hervorgebrachte Spaltung einer verhältnismäßig großen Menge Neutralfett durch Katalyse erfolgt, wohl berechtigt sein. Welche Körper hier als Katalysatoren wirken, ob die Mikroorganismen selbst oder gewisse Abbauprodukte der Eiweißkörper, ist noch zu untersuchen.

In der bei dem Ausschmelzen der Reaktionsmasse verbleibenden wässerigen schwach sauren Flüssigkeit befindet

[1] Principes de laiterie, p. 289, durch Weigmann und Backe, Milchzeitung, 1898, p. 757, 774.



sich das der Spaltung entstammende Glyzerin; ob dieses in seiner Gänze vorhanden ist oder ob ein Teil desselben durch die Mikroben aufgebraucht oder sonst verändert wurde, muß erst bestimmt werden.

Zur Klärung der im Vorhergehenden geschilderten Erscheinungen wird die Arbeit gelegentlich fortgesetzt und zur Zeit über die Ergebnisse derselben berichtet werden.

Über substituierte Benzaldehyde
(*o*-Chlor-*m*-nitrobenzaldehyd und Dimethyl-*o*-amidobenzaldehyd)

von

Paul Cohn und **Albert Blau.**

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. technologischen Gewerbemuseums in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1904.)

In folgenden hier beschriebenen Untersuchungen haben wir uns die Aufgabe gestellt, die bisher nicht sehr große Zahl substituierter Benzaldehyde zu vermehren. Das Interesse an denselben ist erheblich gestiegen, seitdem eine Anzahl dieser Verbindungen fabrikmäßig im großen Maßstab dargestellt wird. Hierzu gehören *o*-Nitrobenzaldehyd als Ausgangsmaterial für die Darstellung von künstlichem Indigo, *p*-Amidobenzaldehyd u. a., welche gegenwärtig ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial für die Darstellung weiterer Benzaldehydderivate bilden.

Der bereits bekannte aber nur kurz beschriebene 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd wurde zunächst als Ausgangsprodukt verwendet, um ihn in verschiedene Derivate überzuführen.

Bekanntlich wird das Chloratom im Chlorbenzol durch den Eintritt von Nitrogruppen in die ortho- oder para-Stellung reaktionsfähig und läßt sich dann gegen verschiedene Atomgruppierungen austauschen. Es war also zu erwarten, daß sich ein *o*-Chlor-*m*-nitrobenzaldehyd

NO_2 | COH | Cl (Benzolring)

in dieser Hinsicht als reaktionsfähig erweisen würde, umsomehr als die Beweglichkeit des Chloratoms hier außer durch die Nitrogruppe auch durch die orthoständige Aldehydgruppe erhöht werden muß. Es gelang in der Tat leicht in dieser Verbindung das Chlor durch Einwirkung von Dimethylamin durch die Dimethylamidogruppe zu ersetzen und so zu einem Nitroderivat des *o*-Dimethylamidobenzaldehyds zu gelangen.

Da *o*-Dimethylamidobenzaldehyd bisher noch nicht dargestellt war, versuchten wir mit Erfolg diese Verbindung durch Methylieren von *o*-Amidobenzaldehyd herzustellen und wurde sie in ihren Eigenschaften sowie durch Darstellung einiger Derivate näher charakterisiert.

Auffallenderweise zeigt der 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd gegen aromatische Basen eine sehr viel geringere Reaktionsfähigkeit; es ergab sich, daß bei Einwirkung von Anilin beispielsweise das Chlor nicht gegen den Amidorest ausgetauscht wird, sondern sich der letztere mit der Aldehydgruppe zu einer Benzylidenverbindung vereinigt. Eine Zahl dieser Verbindungen wurde dargestellt und beschrieben.

Experimentelles.

I. 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd.

NO_2 COH Cl

Durch Nitrieren des *o*-Chlorbenzaldehyds hat Erdmann[1] den 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd dargestellt. Die Gesellschaft für chemische Industrie[2] in Basel gewann denselben bei der Trennung des *o*-Chlor- und *p*-Chlorbenzaldehyds als Nebenprodukt. Der uns von der Firma Kalle & Ko. in Biebrich in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellte Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd erwies sich als kein einheitliches Produkt: neben

[1] Ann. 272, 153.
[2] D. R. P. 102745. Friedländer V. 133.

2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd scheint auch in geringen Mengen 2-Chlor-3-nitrobenzaldehyd vorhanden zu sein. Durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol ließ sich das gewünschte Ausgangsmaterial leicht isolieren.

Die Konstitution des erhaltenen Aldehyds wurde ermittelt durch Überführung seines Oxims in das bereits bekannte Nitril. (Schmelzpunkt 105 bis 106°).[1]

Der 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd wurde bereits von Erdmann[2] beschrieben. Er ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, schwerer in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Aus Alkohol erhält man ihn in weißen seidenglänzenden Nadeln, die bei 80° schmelzen. Mit Wasserdampf ist er flüchtig. Sein Phenylhydrazon wurde bereits von Bone[3] dargestellt; es kristallisiert aus Alkohol in glänzenden roten Nadeln, die bei 183° schmelzen (gegen 182° von Bone gefunden).

Analyse:

0·3414 *g* Substanz gaben 0·1700 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_2N_3Cl$	Gefunden
Chlor	12·72	12·31

Sein bereits von Erdmann angeführtes Oxim, welches aus Alkohol in weißen Nädelchen kristallisiert, schmilzt bei 146 bis 147°.

Analyse:

0·3120 *g* Substanz gaben 0·2222 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_5N_2O_3Cl$	Gefunden
Chlor	17·45	17·60

---

[1] Henry Berl. Ber. 2. 493.

[2] Ann. 272. 153.

[3] Berl. Ber. 1893. 1256.

Durch Reduktion des 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyds mit überschüssigem Bisulfit, Verkochen der schwefligen Säure mit Salzsäure, erhält man das salzsaure Salz des 2-Chlor-5-amidobenzaldehyds in amorphem Zustande. Dieses läßt sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat in den 2-Chlor-5-acetamidobenzaldehyd überführen. Derselbe wurde durch Fällung mit Sodalösung ausgeschieden. Er ist in heißem Wasser und heißem Alkohol leicht löslich; aus Xylol umkrystallisiert erhält man ihn in weißen glänzenden Nadeln, die bei 163 bis 164° schmelzen.

Analyse:

0·1064 *g* Substanz gaben 0·0770 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_9H_8O_2NCl$	Gefunden
Chlor.....	17·77	17·95

Es zeigte sich, daß bei Kondensationen des 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyds sowohl das Chlor als auch die Aldehydgruppe in Reaktion treten kann. Dimethylamin substituiert das Chlor bereits in der Kälte. Primäre aromatische Aldehyde lassen das Chlor unangegriffen, die Aldehydgruppe tritt in diesen Fällen unter Bildung von Benzylidenverbindungen in Reaktion.

m-Nitro-o-dimethylamidobenzaldehyd.

NO_2 COH
$N(CH_3)_2$

Läßt man äquimolekulare Mengen Aldehyd und Dimethylamin in alkoholischer Lösung über Nacht in einem geschlossenen Gefäße stehen, so scheidet sich, bei nicht zu großer Verdünnung, das Kondensationsprodukt zum Teil in Kristallen aus.

Die alkoholische Lösung wird nahe zur Trockene eingedampft, der kristallinisch ausfallende Aldehyd aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält ihn so in kleinen gelben Nadeln, die bei 105° schmelzen.

Das Kondensationsprodukt zeigt Aldehydeigenschaften. Sein auf die gewöhnliche Weise erhaltenes Oxim, das aus Ligroin in schönen gelben Nadeln kristallisiert, schmilzt bei 125°.

Sein Hydrazon, das man sofort erhält, wenn man die essigsaure Lösung des Aldehyds mit Phenylhydrazin zusammenbringt, kristallisiert aus Alkohol in prachtvoll dunkelroten Nadeln und hat einen Schmelzpunkt von 168°.

Der Aldehyd verträgt ein Kochen mit Natriumbisulfit, wenn selbes auch in großem Überschuß verwendet wird. Er löst sich in diesem Reagens unverändert. Der Aldehyd erweist sich frei von Chlor. Mit Salzsäure gibt er leicht ein lösliches salzsaures Salz. Mit Platinchlorid erhält man ein leicht zersetzbares Platindoppelsalz.

Analyse:

0·0987 *g* Substanz gaben 12·8 cm^3 feuchten N bei 17° und 749 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_9H_{11}O_3N_2$	Gefunden
N	14·40	14·80

Kondensation mit Anilin.

Bei der Kondensation mit Anilin wurde nicht das Chlor substituiert, sondern trat die Aldehydgruppe in Reaktion, indem unter Wasseraustritt *o*-Chlor-*m*-nitrobenzylidenanilin gebildet wurde.

NO_2 $CH = N.C_6H_5$
Cl

Um diese Verbindung zu erhalten, wurden die äquimolekularen Mengen Aldehyd und Anilin in wenig Alkohol gelöst, zum Kochen erhitzt und erkalten gelassen. Bei Einhalten dieser Angaben kristallisiert die Benzylidenverbindung dann direkt aus. Sie wurde aus Alkohol umkristallisiert und erhält man sie so in schönen gelben Nadeln, die bei 103° schmelzen.

Analyse:

0·1507 *g* Substanz gaben 13·0 cm^3 feuchten N bei 14° und 757·5 *mm*.
0·1845 *g* Substanz gaben 0·0972 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_9O_2N_2Cl$	Gefunden
N	10·75	10·12
Chlor	13·46	13·03

Kondensation mit *p*-Toluidin.

Die Kondensation wird analog derjenigen mit Anilin ausgeführt. Das Kondensationsprodukt *o*-Chlor-*m*-nitrobenzyliden-*p*-toluidin

$$NO_2 \cdot C_6H_3(Cl) \cdot CH = \overset{4}{N} - C_6H_4 - \overset{1}{C}H_3$$

kristallisiert aus Eisessig in braungelben glänzenden Blättchen, die bei 133° schmelzen.

Analyse:

0·2286 *g* Substanz gaben 0·1224 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$	Gefunden
Chlor	12·93	13·23

Kondensation mit *o*-Toluidin.

Die Kondensation erfolgt ebenso wie die mit Anilin. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man das *o*-Chlor-*m*-nitrobenzyliden-*o*-toluidin in glänzenden grünlichen Schuppen, die bei 125° schmelzen.

Analyse:

0·2339 *g* Substanz gaben 0·1241 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$	Gefunden
	12·93	13·14

Kondensation mit α-Naphtylamin.

Das Kondensationsprodukt, das man leicht auf dieselbe Art wie die oben angeführten erhält, ist in Alkohol sehr schwer löslich.

Aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, erhält man das *o*-Chlor-*m*-nitrobenzyliden-α-naphtylamin in gelben Nadeln, welche bei 176° schmelzen.

Seine Chlorbestimmung ergab:

0·1649 *g* Substanz gaben 0·0763 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl$	Gefunden
Chlor	11·29	11·44

II. Dimethyl-*o*-amidobenzaldehyd.

Der Aldehyd wurde aus *o*-Amidobenzaldehyd durch Methylieren mit Dimethylsulfat dargestellt. Der *o*-Amidobenzaldehyd wurde nach den Angaben von Cohn und Springer[1] erhalten.

Zur Darstellung des methylierten Produktes wurden 10 *g* *o*-Amidobenzaldehyd in wenig Methylalkohol suspendiert, zu dieser Suspension Natriumkarbonat im Überschuß zugefügt und hierauf die dreifache molekulare Menge Dimethylsulfat zugegeben. Durch mäßiges Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Reaktion eingeleitet und war dieselbe nach kurzer Zeit beendigt. Das erhaltene Produkt wurde nun einer Wasser-

[1] Monatshefte für Chemie, XXIV, p. 87 ff.

dampfdestillation unterworfen, wobei nebst Dimethyl-*o*-amidobenzaldehyd auch unangegriffener Amidobenzaldehyd und einfach methylierter Aldehyd übergingen.

Um ein einheitliches Dimethylprodukt zu erhalten, wurde das Wasserdampfdestillat mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdampft und das zurückbleibende Öl mit Essigsäureanhydrid über Nacht stehen gelassen. Das Essigsäureanhydrid führte sowohl unangegriffenen *o*-Amidobenzaldehyd als auch Monomethyl-*o*-amidobenzaldehyd in mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Acetylverbindungen über. Nachdem demnach das erhaltene Öl mit Essigsäureanhydrid behandelt worden war, wurde mit Sodalösung stark alkalisch gemacht und das reine Kondensationsprodukt mit Wasserdampf überdestilliert. Besser verfährt man, wenn man die salzsaure Lösung des Methylierungsproduktes mit verdünnter Natriumnitritlösung bis zum Auftreten der Reaktion auf salpetrige Säure versetzt, die durch Ausschütteln mit Äther vom Nitrosamin befreite Lösung alkalisch macht und mit Dampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdampft und so der Dimethyl-*o*-amidobenzaldehyd als gelbes Öl erhalten.

Im Vakuum bei 30 *mm* Druck siedet er bei 142°, bei gewöhnlichem Atmosphärendruck bei 244° C. und destillierte der Aldehyd bei dieser Temperatur unzersetzt in die Vorlage über.

Mit Platinchlorid erhält man ein Platindoppelsalz. Zur Darstellung desselben wird der Aldehyd in wenig fast konzentrierter Salzsäure gelöst und zu dieser Lösung soviel einer 10%igen Platinchloridlösung zugesetzt, bis kein Platinsalz mehr ausfällt. Der erhaltene Niederschlag wird abgesaugt, in wenig Wasser, dem einige Tropfen konzentrierter Salzsäure zugesetzt wurden, vorsichtig in der Siedehitze gelöst, dann wird filtriert und auskristallisieren gelassen. Man erhält so das Platindoppelsalz

$$\left[C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COH\\N(CH_3)_2.HCl\end{matrix}\right.\right]_2 Pt.Cl_4$$

in lichtbraunen Nadeln. Selbe erweisen sich als frei von Kristallwasser.

Analyse:

0·2279 *g* Substanz — bei 100° getrocknet und im Vakuum über Schwefelsäure erkalten gelassen — gaben 0·0627 *g* Platin.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{24}O_2N_2Cl_6Pt$	Gefunden
Platin...	27·55	27·51

Das Oxim wurde nach der allgemein üblichen Methode dargestellt; es kristallisiert aus Petroläther in weisen Nadeln vom Schmelzpunkt 84 und 85°. Zur näheren Charakteristik des Aldehyds wurde noch analog dem von Curtius & Jay hergestellten Benzalazin[1] das Tetramethyl-*o*-diamidobenzalazin dargestellt.

$$C_6H_4(N(CH_3)_2)-CH=N-N=HC-C_6H_4((CH_3)_2N)$$

CH = N—N = HC
N(CH₃)₂ (CH₃)₂N

1 *g* Aldehyd wurde in wenig Alkohol gelöst und mit soviel Wasser versetzt, daß keine Trübung eintritt; zu dieser Lösung wird eine wässerige Lösung von 1·5 *g* schwefelsaurem Hydrazin zugesetzt. Die Benzalazinverbindung fällt in gelben Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 148 und 149° schmelzen.

Das Tetramethyl-*o*-diamidobenzalazin löst sich in verdünnter Salzsäure farblos auf. Seine salzsaure Lösung gibt mit Platinchlorid ein kristallisierendes Doppelsalz.

Analyse:

0·0738 *g* Substanz gaben 12·2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 15° und 755 *mm*.

[1] Journal für praktische Chemie, [2] 39, 44.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4$	Gefunden
Stickstoff...	19·05	19·22

Da die Benzalazinverbindung des *o*-Amidobenzaldehyds auch noch nicht bekannt war, wurde auch diese Verbindung dargestellt.

CH = N—N = CH

NH_2 NH_2

0·5 *g* *o*-Amidobenzaldehyd wurden in zirka 100 *cm*³ Wasser gelöst und in einem Kolben mit 0·5 *g* schwefelsaurem Hydrazin, das vorher im Wasser gelöst worden war, gut geschüttelt. Hierauf wurde etwas erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Das *o*-Diamidobenzalazin schied sich in gelblich gefärbten Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 248° scharf schmelzen.

Analyse:

0·1545 *g* Substanz gaben 31 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 16° und 754·3 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4$	Gefunden
Stickstoff...	23·53	23·24

Über aromatische Oxamid- und Carbamid-derivate

von

Paul Camill Taussig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Februar 1904.)

Die Kombination der Tatsachen, daß sich einerseits Karbamide allgemein durch Einwirkung von Kohlensäureester auf Ammoniak, respektive primäre und sekundäre Amine darstellen lassen, andrerseits Kohlensäureester auch aus Oxalester gewonnen werden kann, ließ in mir die Frage auftauchen, ob man nicht, von den fertigen Oxamidderivaten ausgehend, direkt zu den betreffenden Harnstoffderivaten gelangen könnte.

Die Überführbarkeit des Oxamids selbst in Harnstoff ist bereits durch eine bis in das Jahr 1847 zurückreichende Arbeit von Williamson[1] nachgewiesen; dieser erhielt nämlich Harnstoff, »als er Oxamid mit Quecksilberoxyd in einem Probierglase über der Weingeistflamme erhitzte«. Liebig erhielt übrigens ebenfalls Harnstoff, indem er — wie es a. a. O. knapp vorher heißt — Oxamiddämpfe durch ein rotglühendes Rohr hindurchleitete.

In einem Falle ist auch die Überführung eines Derivates des Oxamides in eines des Karbamides ausgeführt worden, und zwar von A. W. Hofmann[2] bei seinen Arbeiten über Anilide.

---

[1] »Mémoires du congrès scientif. de Venise 1847«, zitiert im Lehrbuch der organischen Chemie von Ch. Gerhardt, übersetzt vom Verfasser und Dr. R. Wagner (Leipzig 1854), p. 457.

[2] Annalen, *74*, 33.

Er fand, daß sich bei der Destillation von Oxanilid für sich oder besser mit Phosphorpentoxyd neben Phenylisocyanat in ganz geringer Menge auch Diphenylharnstoff bildet.

Daß die Überführung der Oxalyl- in die Carbonylgruppe eine in verschiedenen Körperklassen ausführbare Reaktion ist, geht aus einer Beobachtung von Viktor Meyer und Max Wittenberg[1] hervor. Dieselben erhielten nämlich beim Destillieren von Benzil über glühendes Bleioxyd Benzophenon.

Wie die besprochenen Beobachtungen erwarten ließen, haben auch meine im Folgenden mitgeteilten Versuche, Oxamidderivate (und zwar mittels Quecksilberoxyd) in Harnstoffderivate überzuführen, durchwegs ein positives Ergebnis geliefert. Sie erstrecken sich auf die Oxalylderivate von 6 primären aromatischen Basen (Anilin, *o*- und *m*-Toluidin, 4-Amino-1-3-Xylol, *o*-Tolidin und *m*-Nitranilin). Wie man sieht, sind die Amine teils *o*-, teils *m*-, teils *p*-substituiert. Unter den Substituenten befindet sich sowohl Methyl-, als die stark negativierende Nitrogruppe; die Oxalylgruppe, meist in offener Kette befindlich, ist in einem Falle (Oxalyl-*o*-Tolidin) auch in einer ringförmigen Verbindung vorhanden. Da die Reaktion in allen diesen Fällen gelang, scheint sie von recht allgemeiner Anwendbarkeit zu sein; vielleicht wird die Überführung der Oxalyl- in die Carbonylgruppe, beziehungsweise Herausnahme der CO-Gruppe mittels Quecksilberoxyd nicht bloß bei Oxamiden, sondern auch in anderen Körperklassen ausführbar sein.

Carbanilid aus Oxanilid.

Das Oxanilid bereitete ich mir auf die von Gerhardt[2] angegebene Methode. Es wird ein inniges Gemenge von Diphenyloxamid und rotem Quecksilberoxyd in molekularen Mengen hergestellt und 5 bis 10 *g* davon aus einer kleinen Retorte mit zunächst leuchtender freier Flamme erhitzt; dabei hat es sich

---

[1] Berichte, *16*, 501.

[2] Annalen, *60*, 308.

in diesem sowie ähnlichen Fällen als zweckmäßig erwiesen, durch eine bis zum Boden der tubulierten Retorte reichende Röhre einen schwachen Kohlensäurestrom zu leiten, um die bei der Reaktion gebildeten Dämpfe so rasch als möglich von den heißen Retortenwänden in die Vorlage hinüberzuführen. Während das Gemenge niederschmilzt, beschlägt sich der Helm und später der Hals der Retorte mit weißen, strahligen Kristallen; alsbald geht die Hauptreaktion bei zirka 350° nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5NH.CO \\ | \\ C_6H_5NH.CO \end{matrix} + HgO = \begin{matrix} C_6H_5NH \\ \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>\!CO + CO_2 + Hg$$

sichtbar vor sich, indem sich lebhaft Gasblasen entwickeln, die sich als Kohlendioxyd erweisen, während ein weißer Nebel in die Vorlage übergeht. Bei fortgesetztem Erhitzen gelangen Quecksilbertröpfchen aus dem Innern der Retorte bis in den Hals derselben.

Das gewonnene Destillat löst sich größtenteils in heißem Weingeist leicht auf (etwaige ungelöst bleibende Partikelchen, von unverändert sublimiertem Oxanilid herrührend, das in wässrigem Alkohol unlöslich ist, sind abzufiltrieren) und krystallisiert aus demselben beim Erkalten in haarförmigen Gebilden; es erweist sich durch den Schmelzpunkt bei 235°[1], der mit dem nach Baeyer[2] bereiteten Diphenylcarbamid übereinstimmt, sowie eine Analyse in der Tat als Carbanilid.

0·2501 *g* Substanz gaben 0·6706 *g* Kohlensäure und 0·1291 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}ON_2$
C	73·13	73·51
H	5·78	5·71

Die Ausbeute an Carbanilid beträgt 20 bis 25% des angewendeten Oxanilides, indem bei der hohen Reaktions-

[1] Weith, B. *9*, 821.

[2] Annalen, *131*, 252.

temperatur ein großer Teil als verkohlter Retortenrückstand verloren geht; dieselbe läßt sich weder durch Anwendung von Vakuum bei der Destillation, weil dabei das Oxanilid größtenteils unverändert sublimiert, noch durch allmähliches Erhitzen z. B. im Ölbad, steigern.

o-Ditolylharnstoff aus *o*-Oxaltoluid.

Viel reicher gestaltet sich die Ausbeute beim *o*-Oxaltoluid, das bei der Destillation mit Quecksilberoxyd 40 bis 50% *o*-Ditolylharnstoff liefert, indem die Reaktion bei niedrigerer Temperatur, im übrigen aber der im Vorhergehenden beschriebenen ganz analog verläuft. Das aufgefangene Produkt ist rein weiß und besteht ausschließlich aus dem Harnstoffe, den ich nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol mit konstantem Schmelzpunkte von 250° erhielt, so daß ich ihn durch Verbrennung identifizierte.

0·2008 *g* Substanz gaben 0·5508 *g* Kohlensäure und 0·1185 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{16}ON_2$
C	74·76	74·94
H	6·76	6·73

Dibrom-*o*-Oxaltoluid.

Bei dieser Gelegenheit versuchte ich, da dies bisher beim Oxal-*o*-Toluid noch nicht geschehen ist, dessen Bromierung, was mich zu zwei im Folgenden beschriebenen Bromprodukten führte.

Läßt man zur heiß gesättigten, fast kochenden Lösung von Oxal-*o*-Toluid in Eisessig (1 Molekül) elementares Brom (2 Moleküle), langsam zutropfen, so geht die Reaktion unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung nach der Gleichung vor sich:

$$(C_7H_7NHCO)_2+4Br = 2HBr+(C_7H_6BrNHCO)_2.$$

Nachdem die erste Hälfte des Broms zugeflossen ist, beginnen sich weiße Nadeln auszuscheiden, die sich nach beendigter Reaktion beim Erkaltenlassen reichlich vermehren. Durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol, in dem das Produkt nur wenig löslich ist, und nachheriges Umkristallisieren aus Eisessig oder Benzol gelangte ich zu einem schließlich bei 254 bis 255° konstant schmelzenden Körper, der durch Verbrennung und Brombestimmung als Dibromprodukt des Oxaltoluids, und zwar analog dem von Dyer und Mixter[1] beschriebenen *p*-Dibromoxanilid, durch den unten beschriebenen Konstitutionsnachweis als

$$\begin{array}{l} CO\,NH - C_6H_3(CH_3)Br \\ | \\ CO\,NH - C_6H_3(CH_3)Br \end{array}$$

anzusprechen ist.

I. 0·3159 *g* Substanz gaben 0·5221 *g* Kohlensäure und 0·1034 *g* Wasser.
II. 0·2068 *g* Substanz gaben 0·1809 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2$
C	45·06	45·07
H	3·63	3·32
Br	37·26	37·53

Dieser Körper stellt weiße, glänzende Nadeln dar, ist in der Siedehitze leicht löslich in Anilin und Nitrobenzol, löslich in Benzol, Toluol, schwerer in Eisessig und aus allen diesen Lösungsmitteln prächtig kristallisierend, in heißem Wasser unlöslich und wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen.

[1] Am. Chem. Journal, *8*, 35; zitiert in Ber. Ref. *20*, 214.

Beim Behandeln mit 20prozentigem, alkoholischem Kali löst sich das Produkt leicht auf und läßt sich bei mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler verseifen. Es bildet sich ein Niederschlag von in Alhohol unlöslichem Kaliumoxalat, während das entstehende Bromtoluidin in Lösung bleibt. Nachdem ich den Alkohol verdampft hatte, konnte ich letzteres in einem Strom von Wasserdampf überdestillieren. Das sich abscheidende, in Äther aufgenommene Öl lieferte beim freiwilligen Verdunstenlassen des Lösungsmittels harte, weiße Kristallblättchen, die bei 57 bis 58° schmolzen und die charakteristischen Eigenschaften des 5-Brom-2-Aminotoluols [1] aufwiesen. Identifiziert wurde das Produkt als *m*-Brom-*o*-Toluidin durch sein salpetersaures Salz,[2] das bei 182° unter Zersetzung schmelzende, lange Nadeln bildet; durch Darstellung von Acetyl-*m*-Brom-*o*-Toluidin vom Schmelzpunkte 156°,[2] schließlich durch Überführung in *m*-Brombenzoesäure (Schmelzpunkt 153°), was durch Austausch der Amidogruppe durch Wasserstoff und Oxydation des gebildeten *m*-Bromtoluols mittels Chromsäuregemisch bewerkstelligt wurde.

Monobrom-*o*-Oxaltoluid.

Neben dem im Vorhergehenden beschriebenen Körper entstand durch Anwendung eines Überschusses an Oxaltoluid ein bloß einfach bromiertes Produkt, das durch den Schmelzpunkt bei 186° seine Anwesenheit neben dem viel höher schmelzenden Dibromprodukte verriet. Die Analysen lieferten den Beweis für $C_{16}H_{15}O_2N_2Br$.

I. 0·1730 *g* Substanz gaben 0·3508 *g* Kohlensäure und 0·0715 *g* Wasser.
II. 0·4173 *g* Substanz gaben 0·2224 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N_2Br$
C	55·30	55·30
H	4·59	4·37
Br	22·68	23·04

[1] Wroblewski, Annalen, *168*, 162.
[2] Wroblewski, l. c.

Diese Verbindung wurde durch ihre Löslichkeit in Alkohol von dem Dibromprodukte getrennt und kristallisiert aus demselben in haarfeinen, verfilzten Nadeln; in Benzol und Eisessig ist sie leicht löslich, in heißem Wasser nicht ganz unlöslich; gleich dem vorigen Produkte ist sie unzersetzt destillierbar. In überwiegender Menge wird sie gewonnen, wenn man zu der Oxaltoluidlösung die für seine Bildung berechnete Menge Brom gibt, wobei die Reaktion im Sinne der Gleichung

$$(CONHC_7H_7)_2 + 2Br = HBr + (CONH)_2 \langle {}^{C_7H_6Br}_{C_7H_7}$$

vor sich geht. Dieser Körper hat gemäß der wie oben ausgeführten Verseifung, die hier neben Oxalsäure und *m*-Brom-*o*-Toluidin auch noch Toluidin liefert, die Formel

$$C_6H_4(CH_3) \cdot NH.CO.CO.NH \cdot C_6H_3(CH_3)Br$$

Dixylylharnstoff aus Oxalxylid.

In gleicher Weise und ebenso befriedigender Ausbeute wirkt Quecksilberoxyd auf das Oxamid des 4-Amido-1, 3-Xylols. Ich stellte mir dasselbe nach Mauthner und Suida[1] aus technischem Xylidin und Oxalsäurediäthylester dar und erhielt z. B. aus 0·53 *g* Oxalxylid und 0·39 *g* HgO 0·26 *g* Destillat, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol und sechsmaligem aus Eisessig durch den Schmelzpunkt als Dixylylharnstoff identifiziert werden konnte. Sowohl der nach dem Baeyer'schen[2] Verfahren bereitete, aus Alkohol und Eisessig umkristallisierte als auch der in obiger Weise gewonnene Harnstoff, als auch ein Gemisch der beiden, schmolz bei 260 bis 262°.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *9*, 746.

[2] Genz, Ber., *3*, 227.

m-Ditolylharnstoff.

ab-Di-*m*-Tolylharnstoff ist bisher auf drei Arten dargestellt worden: Von Cosack[1]

1. durch Erhitzen von feuchtem *m*-Tolylurethan;
2. nach der Weith'schen Methode durch Erhitzen von *m*-Toluidin mit Monotolylharnstoff auf 150° bis 160°, ferner von Gattermann und Cantzler[2] aus *m*-Tolylcyanat und *m*-Toluidin.

Diesen Darstellungsweisen habe ich zwei weitere hinzugefügt und zwar neben der von der Oxamidverbindung ausgehenden auch die mittels gewöhnlichen Harnstoffes nach Baeyer, um durch Vergleichung der Produkte deren Identität untrüglich zu erweisen.

a) Aus *m*-Toluidin und Harnstoff.

Beim Zusammenbringen von 3 *g* *m*-Toluidin mit 1 *g* Harnstoff und Erhitzen mit Kühlröhre schmilzt der Harnstoff zunächst unter der Flüssigkeit und tritt bei fortgesetztem Kochen des Gemisches mit der Base unter lebhafter Ammoniakentwicklung in Wechselwirkung. Ist dieselbe beendet (nach zirka 5 Minuten), so erstarrt die Flüssigkeit rasch nach dem Entfernen der Wärmequelle in kurzen Nadeln, die in heißem Alkohol leicht löslich sind und sich bereits bei einmaligem Umkristallisieren in weißen, glänzenden Nadeln von großer Reinheit abscheiden. Schmelzpunkt 221°.

b) Aus *m*-Tolyloxamid.

Dasselbe erhält man durch Erhitzen von *m*-Toluidin und Oxalsäure auf die von Bladin[3] angegebene Weise als bei 131° schmelzende, in Alkohol sehr leicht lösliche Blätter. Mit 4 *g* davon und 3·4 *g* HgO führte ich die Destillation aus, wobei ich ein gelbliches Produkt auffing, das aus Alkohol und Eisessig gereinigt wurde. Dabei entstanden kurze, weiße Nadeln,

[1] Ber. *13*, 1090.
[2] Ber. *25*, 1089.
[3] Bulletin de la société chemique, *41*, 130.

während bei vorsichtigem, langsamem Kristallisierenlassen aus der verdünnten alkoholischen Lösung lange, durchscheinende Spieße, zu Drusen vereinigt, herauswuchsen. Der Schmelzpunkt wurde bei 221°[1] konstant gefunden; ebenso schmolz ein Gemisch dieses mit dem im Vorigen beschriebenen Körper bei 221°. Ausbeute 60%.

0·1873 *g* Substanz gaben 0·5133 *g* Kohlensäure und 0·1123 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{16}ON_2$
C	74·74	74·94
H	6·71	6·73

o-Tolidinoxalat.

Dasselbe fällt beim Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung von *o*-Tolidin (1 Molekül) mit in Alkohol gelöster Oxalsäure (1 Molekül) als unlösliches, weißes Kristallpulver heraus, während die etwaigen Verunreinigungen des Tolidins gelöst bleiben. Das Salz ist in kochendem Wasser löslich und kristallisiert aus demselben in flimmernden Blättchen. Wenn man seine kochende wässerige Lösung schwach alkalisch oder ammoniakalisch macht, so erhält man eine Fällung von schön weißkristallisiertem und besonders reinem Tolidin. Das Salz wurde durch Bestimmung der Oxalsäure analysiert, die aus der wässerigen, schwach essigsauren Lösung mittels Chlorcalcium in der Siedehitze als Calciumoxalat gefällt und als Calciumoxyd gewogen wurde.

0·9406 *g* Substanz gaben 0·1745 *g* Calciumoxyd, entsprechend 0·2804 *g* Oxalsäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_8N)_2(COOH)_2$
Oxalsäure ...	29·82	29·80

[1] Die Schmelzpunktsangaben der vorhin genannten Autoren sind 203° respektive 217°.

In bemerkenswertem Gegensatze zu den Oxalaten des Benzidins[1] einerseits, des *o*-Toluidins[2] andrerseits, welche beim Erhitzen auf zirka 210°, beziehungsweise 140° unter Wasserabspaltung in das betreffende Oxamidderivat übergehen, gelingt das im vorliegenden Falle des oxalsauren Tolidins nicht, indem dasselbe bei zirka 215° unter Zerfall in die Zersetzungsprodukte der Oxalsäure und Tolidin schmilzt. Beim Erhitzen einer gewogenen Menge des Salzes erhielt ich als entweichende Gase CO, CO_2 und Wasserdampf, während gegen 70% — eine dem Tolidingehalte entsprechende Menge — als zähe Masse zurückblieb, die sich nach entsprechender Reinigung auch als Tolidin erwies.[3]

Oxalyl-*o*-Tolidin.

Um also, wie ich es beabsichtigte, zu der Oxamidverbindung zu gelangen, konnte ich nicht von dem oxalsauren Salz ausgehen. Infolgedessen versuchte ich mit Oxaldiäthylester das angestrebte Ziel zu erreichen, was auch gelang.

---

[1] Borodine, Zeitschr. f. Chemie u. Pharm. 1860, p. 641.

[2] Ladenburg, Ber. *10*, 1129.

[3] Ähnlich verhält sich beim Erhitzen das von mir in einem anderen Zusammenhange dargestellte saure Dimethylanilinoxalat, das zuerst Harries (Ber. *27*, 701, Fußnote) in Kürze beschrieb. Es ist in trockenem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, riecht aber bei Gegenwart von Feuchtigkeit oder in Wasser, worin sehr leicht löslich, aufgelöst, infolge Hydrolyse deutlich nach Dimethylanilin. Der Körper schmilzt scharf und unzersetzt bei 144°. Beim weiteren Erhitzen zerfällt er vollständig in CO, CO_2, H_2O und Dimethylanilin. Die Analyse des Oxalates wurde analog der oben beschriebenen ausgeführt.

1·6826 *g* Substanz gaben 0·4461 *g* Calciumoxyd, entsprechend 0·7165 *g* Oxalsäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{11}N)(COOH)_2$
Oxalsäure ...	42·65	42·34

Gemäß der Reaktionsgleichung

$$(COOC_2H_5)_2 + (NH_2C_7H_6)_2 = 2\,C_2H_5OH + (CONHC_7H_6)_2$$

wurden 3 *g* Oxaläther und 3·8 *g* Tolidin zusammengebracht und mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt; dabei löst sich die Base zunächst in dem Ester klar auf, um bei fortgesetztem Erhitzen sich mit der Oxalylgruppe zu kondensieren. Die flüssige Masse wird rasch in eine Porzellanschale gegossen, wo sie unter Abscheidung von mikroskopischen Kristallen allmählich zähe und nach mehrtägigem Stehenlassen im Exsikkator hart und spröde wird, so daß man sie mit dem Pistill zu einem gelblichen Pulver zerreiben kann. Dasselbe ist aus Alkohol, Aceton oder Eisessig in weißen, flockigen Aggregaten kristallisierbar; der Körper schmilzt ohne Zersetzung bei 335°, wobei die Bestimmung in der zugeschmolzenen Kapillare in einem Bade von gleichen Teilen Kali- und Natronsalpeter vorgenommen wurde. Die Analyse stimmte auf das erwartete *o*-Oxalyltolidin, dessen Konstitution

NH
CO — CH$_3$
CO — CH$_3$
NH

durch die Darstellung und die Verseifungsprodukte des Körpers gegeben ist.

0·1543 *g* der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·4106 *g* Kohlensäure und 0·0802 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2$
C	72·57	72·12
H	5·77	5·31

Dasselbe wird nämlich beim Behandeln mit verdünntem Alkali auch in der Hitze nicht angegriffen, dagegen beim Kochen mit konzentriertem Alkali unter Wasseraufnahme wieder in Oxalsäure und Tolidin zurückgespalten, die beide nachgewiesen werden konnten. Außer den bereits genannten Lösungsmitteln wird es auch von konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und durch Wasserzusatz unverändert gefällt. Mit Kaliumbichromat zeigt es keine Farbenreaktion.

o-Tolidinharnstoff.

Anschließend an das Oxalyltolidin habe ich das Carbonyltolidin dargestellt und zwar, bevor ich die Überführung des Oxalyl- in das Carbonyltolidin versuchte, zunächst durch Kondensation von Tolidin mit Harnstoff unter Ammoniakaustritt.

NH|H NH_2 — CH_3 — CO → NH — CH_3 — CO

CH_3 — N|H NH_2 — CH_3 — NH

Zu diesem Behufe werden 5 Teile reines Tolidin und ein Teil Harnstoff in alkoholischer Lösung zusammengebracht und der Alkohol verdampft, wobei bereits die letzten Anteile des Dampfes Ammoniak mit sich führen. Die nun trockenen Körper werden im Glyzerinbad weiter erhitzt und bei einer Badtemperatur von 125 bis 130° aufeinander einwirken gelassen. Die Reaktion geht unter reichlicher Gasentwicklung vor sich; schließlich bleibt eine weißliche Masse zurück, die nach zweimaligem Auskochen mit Alkohol als weißes Pulver in befriedigender Ausbeute erhalten wird.

0·2801 *g* der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·7727 *g* Kohlensäure und 0·1537 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2$
C	75·24	75·60
H	6·10	5·94

Dieser Harnstoff bildet einen sehr beständigen Körper, dessen Schmelzpunkt sehr hoch liegt. Wurde die Bestimmung in zugeschmolzenem Kapillarröhrchen in geschmolzenem Kalinatronsalpeter als Bad bei raschem Anheizen[1] vorgenommen, so konnte ich 355 bis 358° (korrigiert 370 bis 373°) ablesen, bis zu welcher Temperatur der Körper keine Veränderung zeigte, um sich dann glatt zu verflüssigen. Er ist zum Teil unzersetzt sublimierbar unter Zurücklassung von kohligem Rückstande. Analog dem Carbonylbenzidin[2] widersteht er fast allen Lösungsmitteln, nur in sehr viel Eisessig ist er in der Siedehitze löslich und fällt beim Abkühlen in weißen Flocken aus. Leichter löslich wird er in demselben auf Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und kann dann aus der erkaltenden Lösung in kleinen Nadeln kristallisiert erhalten werden. Auch in reiner Schwefelsäure löst er sich auf und fällt auf Wasserzusatz wieder aus. Mit Kaliumbichromat entsteht vorübergehend violette bis braune Färbung.

Carbonyl- aus Oxalyltolidin.

Auch hier gelang die Abspaltung einer CO-Gruppe mittels Quecksilberoxyd, doch mußte dieselbe in einer gegenüber den besprochenen Fällen etwas modifizierten Weise vorgenommen werden, weil die Einwirkung bei den viel höher schmelzenden und sublimierenden Diphenylderivaten auch erst bei erhöhter Temperatur als früher beschrieben stattfindet. Es wurde ein Gemisch von 2·6 *g* Oxalyltolidin und 2 *g* HgO in einer zirka 20 *cm*

[1] Bei langsamem Erhitzen tritt leicht Dunkelfärbung ein, wodurch die Beobachtung unmöglich wird.

[2] Michler und Zimmermann, Ber. *14*, 2178.

langen Röhre in dünner Schicht ausgebreitet und mit freier Flamme erhitzt, während durch die Röhre ein schwacher Kohlensäurestrom geleitet wurde. Die Hauptmenge des Destillates (gegen 1·2 *g*) setzt sich nicht weit von der Erhitzungsstelle am Ende der Röhre als bräunliche, harte, spröde Masse ab, während bis in den vorgelegten Alkohol fast nichts gelangte, sondern in demselben bloß während der Hauptreaktion lebhafte Gasblasenentwicklung (von der gebildeten Kohlensäure herrührend) wahrnehmbar wurde. Der Prozeß geht auch hier im Sinne der Gleichung vor sich

$$(CONHC_7H_6)_2 + HgO = CO(NHC_7H_6)_2 + CO_2 + Hg,$$

indem das auf anderem Wege von mir gewonnene Carbonyltolidin mit dem hier erhaltenen Körper in jeder Beziehung übereinstimmt. In Alkohol und Azeton (im Gegensatze zu der Oxalylverbindung) ganz unlöslich, wurde er zunächst durch Auflösen in erwärmter, konzentrierter Schwefelsäure, aus der er zum Teil in durchsichtigen, kleinen Prismen kristallisierte, und Herausfällen des in Lösung gebliebenen Hauptanteiles mit Eisessig und darauffolgendes Umkristallisieren aus Eisessig rein erhalten. Im Schmelzröhrchen zeigten beide Produkte als auch ihr Gemisch analoges Verhalten.

0·235 *g* Substanz gaben 0·6541 *g* Kohlensäure und 0·1204 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2$
C	75·62	75·57
H	5·94	5·68

m-Dinitrocarbanilid aus *m*-Dinitrooxanilid.

Schließlich wandte ich mich dem Studium des Verhaltens eines Oxamidderivates mit negativierenden Substituenten am Kerne gegen die trockene Oxydation zu und zwar wurde das *m*-Dinitrooxanilid als Beispiel herausgegriffen. Dasselbe ist

bereits von L. Weiß[1] mittels Oxaläthers und *m*-Nitranilin dargestellt worden; ich fand, daß sich dasselbe bequemer durch Zusammenerhitzen von Oxalsäure und *m*-Nitranilin auf zirka 150° darstellen läßt. Das neutrale *m*-Nitranilinoxalat, das man zunächst beim Zusammenbringen der genannten Komponenten in berechneter Menge erhält, stellt ein in heißem Wasser leicht lösliches Salz dar, das beim raschen Abkühlen der Lösung in kleinen, fast weißen Nadeln, doch bei langsamem Kristallisierenlassen in gelbdurchscheinenden, langen und feinen Gebilden sich abscheidet. Es schmilzt bei 119° unter Zersetzung. Bei längerem Erhitzen auf 150° bildet sich das Amid, das durch Auskochen mit Alkohol, in dem es fast unlöslich ist, und Umkristallisieren aus Nitrobenzol gereinigt, ein weißes Kristallpulver mit den von L. Weiß a. a. O. beschriebenen Eigenschaften darstellt.

Den zugehörigen Harnstoff konnte ich im vorliegenden Falle nicht durch Destillation aus dem reinen Oxamidderivate gewinnen, da dabei vollständige Zersetzung eintrat. Dagegen gelang die Reaktion mit dem Rohprodukte der Einwirkung von *m*-Nitranilin auf Oxalsäure, weil dieses, wahrscheinlich infolge anwesender, den Schmelzpunkt herabdrückender Fremdkörper, ein Arbeiten bei niedrigerer Temperatur gestattet.

In einer Eprouvette erhitzte ich über freier Flamme 2·7 *g* *m*-Nitranilin mit 1·3 *g* kristallisierter Oxalsäure, bis die Gasentwicklung größtenteils beendet war, fügte zu der noch geschmolzenen Masse 2·2 *g* HgO in drei Portionen hinzu und erwärmte vorsichtig weiter, bis auch hier die Gasblasenbildung, die die ganze Masse aufblähte, aufhörte. Es blieb eine dunkelgraue, rasch erhärtende Masse zurück, die ich mit wenig Alkohol auskochte und filtrierte; es resultierte daraus ein hellgrauer Rückstand, bestehend aus organischen Zersetzungsprodukten und Quecksilber in feinst verteiltem Zustande, während die gelbe alkoholische Lösung den gesuchten Harnstoff enthält; er scheidet sich beim freiwilligen Verdunstenlassen der Lösung in hellgelben Kristallflocken aus, die durch

[1] N. Handw. *4*, 956.

Auflösen in wenig Alkohol und Fällen mit Wasser rein erhalten werden können und beim Absaugen ein gelbes Pulver in zirka 65prozentiger Ausbeute darstellen, dessen Schmelzpunkt bei 233° konstant und übereinstimmend mit dem von Losanitsch[1] angegebenen gefunden wurde. Auch in den übrigen Eigenschaften stimmt der Körper mit dem von Brückner[2] beschriebenen *m*-Dinitrocarbanilid überein, der denselben durch Entschwefeln mittels PbO aus $CS(NHC_6H_4(m)NO_2)_2$ erhielt.

0·2727 *g* Substanz gaben 0·5167 *g* Kohlensäure und 0·0862 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_5N_4$
C	51·66	51·59
H	3·54	3·34

Bei diesen Versuchen wurde ich von dem Vorstande des I. chemischen Universitätslaboratoriums zu Wien, Herrn Professor Wegscheider, durch freundliche Unterweisung und Ratschläge wesentlich gefördert.

Ich bitte ihn, an dieser Stelle den Ausdruck meines tiefgefühlten Dankes entgegenzunehmen.

---

[1] Ber. *16*, 50. Vergl. die Angaben von Curtius (J. pr. Ch. N. F. *52*, 213) und Struve und Radenhausen (J. pr. Ch. N. F. *52*, 229).

[2] Ber. *7*, 1236.

Über die Konstitution der Phtalonmethylestersäure

von

Artur Glogau.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Februar 1904.)

Bei der Veresterung der Phtalonsäure[1] wurde nur eine Estersäure vom Schmelzpunkte 79 bis 81° gewonnen. Es war die Entscheidung zwischen folgenden zwei Formeln zu treffen:

$$C_6H_4 \begin{matrix} COOOHC_3C \\ COOH \end{matrix} \qquad\qquad C_6H_4 \begin{matrix} COCOOH \\ COOCH_3 \end{matrix}$$

$$\text{I} \qquad\qquad\qquad\qquad \text{II}$$

Da die Estersäure u. a. bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Phtalonsäure erhalten worden war, war im Hinblicke auf die Versuche Menschutkins über die Veresterungsgeschwindigkeit die Formel I wahrscheinlicher. Um sie noch weiter zu stützen, wurde versucht, die Estersäure in Phtalonaminsäure überzuführen und letztere mit Kaliumhypobromit nach Hofmann abzubauen.

A. Einwirkung von Ammoniak auf Phtalonestersäure.

Durch konzentriertes alkoholisches Ammoniak wurde die Estersäure in der Kälte vollständig verseift, ohne daß die Bildung einer Aminsäure beobachtet werden konnte.

Etwas bessere Ergebnisse lieferte wässeriges Ammoniak, entsprechend den Beobachtungen von Bonz.[2] Zwar wurde

---

[1] Wegscheider und Glogau, Monatshefte für Chemie, *24*, 921 (1903).

[2] Zeitschrift für physik. Chemie, *2*, 900 (1888).

auch hier der größere Teil der Estersäure in Phtalonsäure umgewandelt, aber es gelang doch, stickstoffhaltige Abkömmlinge zu gewinnen.

Als 9·5 *g* Phtalonestersäure mit 25 *cm*³ eines bei —3° gesättigten Ammoniakwassers im zugeschmolzenen Rohre durch 8 Tage stehen gelassen wurden, schied sich vom zweiten Tage an ein Körper aus, der bei 183 bis 186° schmolz, in Wasser schwer löslich war und sich daraus umkrystallisieren ließ. Aus heißem Wasser krystallisierte er in feinen farblosen Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 191 bis 193°. Beim Trocknen im Vakuum verlor er nicht an Gewicht; beim Verreiben mit Kalziumhydroxyd war kein Ammoniakgeruch wahrnehmbar; der Körper war also kein Ammonsalz. Die Analyse stimmte auf die Formel einer Imidophtalonaminsäure $C_9H_8O_3N_2$.

0·1101 *g* Substanz gaben 0·2266 *g* CO_2 und 0·0426 *g* H_2O. 0·2019 *g* Substanz gaben bei 16° C. und einem Drucke von 741 *mm* Hg 25·6 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_3N_2$
C	56·13	56·20
H	4·33	4·20
N	14·60	14·62

Es muß daher das Ammoniak auch auf den Karbonylsauerstoff gewirkt haben, ebenso, wie dies Graebe und Trümpy[1] beim Abdampfen von Phtalonsäure mit Ammoniak beobachtet haben.

Das Filtrat von diesem Körper wurde mit einer konzentrierten Quecksilberchloridlösung versetzt, wobei sich ein weißes Quecksilbersalz ausschied. Dieses wurde in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Quecksilbersulfid wurde eingedampft. Der Rückstand erwies sich durch Auftreten eines starken Ammoniakgeruches beim Verreiben mit Kalziumhydroxyd als stark chlorammonhältig. Durch

[1] Berichte der Deutschen chem. Ges., *31*, 372 (1898).

wiederholtes Auskochen mit absolutem Alkohol wurden noch 0·2*g* des bei 191 bis 193° schmelzenden Körpers erhalten (im ganzen 2·5*g*).

Aus dem Filtrat vom Quecksilbersalz wurde mit Schwefelwasserstoff das überschüssige Quecksilber entfernt und nach dem Ansäuern der Lauge diese ausgeäthert. Der Äther gab 4·5*g* Phtalonsäure als Rückstand.

Bei einem anderen Versuch wurde ein mit 10*g* Phtalonestersäure und konzentriertem wässerigem Ammoniak beschickter verstoppelter Kolben bei erheblich tieferer Temperatur stehen gelassen. Hier begann die Krystallisation erst nach ungefähr einer Woche. Nach 14 Tagen wurde abfiltriert. Die Krystallisation (0·33*g*) zeigte von 190° an Bräunung, über 200° lebhafte Zersetzung und schmolz bei 218 bis 223°. Sie war in ammoniakhaltigem Wasser schwer löslich. Die Analyse ließ auf die Anwesenheit dreier Stickstoffatome im Molekül schließen.

0·2030*g* im Vakuum getrockneter Substanz gaben bei 185° C. und einem Drucke von 756·4 *mm* Hg 34·7 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}O_3N_3$
N	19·92	20·15

Daß der Körper ein Ammonsalz ist, wurde dadurch sehr wahrscheinlich, daß beim Verreiben mit Calciumhydroxyd ein deutlicher Ammoniakgeruch wahrnehmbar wurde. Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure sank der Schmelzpunkt bis unter 200°. Der Körper war wohl das Ammonsalz der Imidophtalonaminsäure. Letzterer konnte eine der beiden folgenden Formeln zukommen:

$$C_6H_4\begin{matrix}CNHCOONH_2\\COOH\end{matrix} \qquad\qquad C_6H_4\begin{matrix}CNHCOOH\\CONH_2\end{matrix}$$

I II.

B. Einwirkung von Kaliumhypobromit auf den Körper $C_9H_8O_3N_2$.

1·5*g* der als Imidophtalonaminsäure angesprochenen Substanz vom Schmelzpunkte 191 bis 193° wurden in einer

Lösung von 1 *g* Ätzkali in 20 *cm*³ Wasser gelöst und eine Lösung von 2 *g* Brom und 2·5 *g* Ätzkali in 40 *cm*³ Wasser allmählich zufließen gelassen, wobei lebhafte Gasentwicklung bemerkbar wurde. Nach zweistündigem Stehen in der Kälte wurde noch eine Stunde am Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten angesäuert, wobei kein Brom in Freiheit gesetzt wurde. Hierauf wurde ausgeäthert. Der Äther ergab 1·1 *g* Phtalsäure als Rückstand, die als solche durch einen Verreibungsschmelzpunkt und durch Überführung ins Anhydrid mittels Azetylchlorid identifiziert wurde.

Die Phtalsäure war wahrscheinlich aus dem oben erwähnten Körper der Konstitutionsformel I entstanden, wobei zunächst intermediär ein Phtalamidin $C_6H_4\begin{matrix}CNHNH_2\\COOH\end{matrix}$ entstehen konnte, das aber durch die überschüssige Kalilauge verseift wurde

Die Formel $C_6H_4\begin{matrix}COCOOCH_3\\COOH\end{matrix}$ erscheint daher für die Phtalonestersäure als die wahrscheinlichere.

Immerhin aber wäre es nicht ganz ausgeschlossen, daß der Körper vom Schmelzpunkte 191 bis 193° die Konstitutionsformel II repräsentiert und daß durch die Kalilauge die Amidgruppe verseift, durch die oxydierende Wirkung des Hypobromits die Seitenkette —C(NH)—COOH zum Carboxyl oxydiert wurde, wodurch auch Phtalsäure entstehen mußte. Bedenklich wäre nur die Annahme der Verseifung der $CONH_2$-Gruppe. Die Oxydation der Gruppe —(NH)COOH durch alkalisches Hypobromit kann jedenfalls angenommen werden, da, wie folgender Versuch zeigt, Phtalonsäure bei Behandlung mit alkalischer Hypobromitlösung ziemlich glatt in Phtalsäure übergeht.

4 *g* Phtalonsäure wurden in 40 *cm*³ Wasser gelöst, 3 *g* Ätzkali zugefügt und dann eine Lösung von 3 *g* Brom und 6 *g* Ätzkali in 60 *cm*³ Wasser langsam zufließen gelassen. Nach zweistündigem Stehen in der Kälte wurde noch am Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das in Freiheit gesetzte Brom wurde durch einen Luftstrom vertrieben. Aus der Lösung schieden sich beim Stehen 2·8 *g* Phtalsäure krystallinisch ab.

C. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalonestersäure.

Da der im Obigen angeführte Konstitutionsbeweis keine ganz unzweideutigen Resultate lieferte, wurde es versucht, die Konstitution der gefundenen Phtalonestersäure auf anderem Wege klarzustellen.

Nach Arbeiten von Henriques[1] und Schöpff[2] gibt die Phtalonsäure bei der Einwirkung von Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung eine Phenylphtalazonkarbonsäure

$$C_6H_4 \begin{matrix} & COOH \\ & / \\ & C{=}N \\ & \quad | \\ & CO{-}NC_6H_5 \end{matrix}$$

deren Methylester von Henriques durch Erhitzen des Phtalazons mit Jodmethyl dargestellt wurde. Seine Konstitution ist eindeutig festgestellt, da das freie Phtalazon beim Erhitzen Kohlendioxyd abspaltet und in das Phtalazon der Phtalaldehydsäure

$$C_6H_4 \begin{matrix} & H \\ & / \\ & C{=}N \\ & \quad | \\ & CO{-}NC_6H_5 \end{matrix}$$

übergeht. Es kann daher nur das ursprünglich an die Carbonylgruppe gebundene Carboxyl intakt geblieben und esterifizierbar sein.

Es wurde nun versucht, durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Phtalonestersäure den von Henriques dargestellten Ester (Schmelzpunkt 114°) zu erhalten.

5 *g* Phtalonestersäure wurden in Methylalkohol gelöst, die berechnete Menge Phenylhydrazin (1 Molekül) zugefügt und $1^1/_2$ Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt. Hierauf wurde Wasser bis zur dauernden Trübung zugesetzt, worauf sich ein rotgefärbtes Öl abschied, von welchem abgegossen wurde. Aus der Lauge schieden sich beim Verdunsten geringe Mengen eines

---

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *21*, 1610 (1888).

[2] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, *26*, 1124 (1893).

gelb gefärbten Körpers ab, der bei 213 bis 215° unter Zersetzung schmolz und vielleicht durch Verseifung entstandene Phtalazonkarbonsäure war.

Das ausgeschiedene Öl wurde nach mehrtägigem Stehen fest und schmolz bei 108 bis 109°. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz der Körper konstant bei 114°. Beim Verreiben mit dem von Henriques dargestellten Ester, den ich in sehr guter Ausbeute durch 20stündige Einwirkung von Jodmethyl in der Kälte auf das Silbersalz des Phtalazons erhielt, änderte sich der Schmelzpunkt nicht, so daß die beiden Körper als identisch anzusehen sind. Von dem Ester erhielt ich 2·8 *g*.

Die Konstitution der Phtalonestersäure erscheint daher als entsprechend der Formel $C_6H_4\begin{matrix}COCOOCH_3\\COOH\end{matrix}$ sichergestellt. Aus der Formel der Estersäure folgt für die Imidophtalonaminsäure die Formel I.

Die hier mitgeteilten Versuche wurden teils im I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien, teils im chemischen Laboratorium der deutschen Universität in Prag ausgeführt.

Über Stereoisomerie bei den Oximen des Dypnons (Diphenyl-1-Methylpropenons-3)

von

Privatdozent Dr. **Ferd. Henrich**

in Gemeinschaft mit

A. Wirth.

Aus dem chemischen Institute der Universität in Erlangen.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1904.)

Vor mehreren Jahren ließ der eine von uns, aus ferner liegenden Gründen Acetophenon auf Anilin einwirken, indem er ungefähr gleiche Mengen beider im Rohre zehn Stunden lang auf 250 bis 260° erhitzte. Die Reaktionsflüssigkeit hatte sich nach dieser Zeit dunkel gefärbt und einen großen Tropfen Wasser abgeschieden. Das Rohr öffnete sich unter Druck und es entwich ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas. In ganz geringer Menge war außerdem ein fester Körper in der Flüssigkeit suspendiert. Seine Menge betrug nach ein- bis zweitägigem Stehen 0·4 bis 0·5 *g*. Bisher wurde nur eine Menge von 3 bis 4 *g* dieses festen Körpers untersucht. Nachdem er zweimal aus Eisessig und noch einmal aus Benzol kristallisiert war, änderte sich sein Schmelzpunkt nicht mehr. Mehrfach schieden sich aus den Lösungen zwei Arten von Kristallen ab: 1. Schön ausgebildete, lang prismatische, farblose Kristalle und 2. daneben dichtgelagerte, radial verwachsene lange Nädelchen von weißer Farbe. Beide Arten von Kristallen zeigten denselben Schmelzpunkt und dieselbe chemische Zusammensetzung. Im reinen Zustande beginnt der Körper bei 225° zu sintern und schmilzt bei 229°.

In Alkohol, Äther und Ligroin ist die Verbindung sowohl in der Kälte, wie in der Wärme schwer löslich. Eisessig, Essigäther und Benzol lösen in der Kälte schwer, in der Wärme leichter auf und können als Kristallisationsmittel dienen.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz mit intensiv gelber Farbe auf, welche beim Verdünnen wieder verschwindet. Nach kurzer Zeit scheiden sich weiße Flocken ab, die vermutlich unveränderte Substanz sind.

Der Körper enthält Stickstoff und ergab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0·1163 *g* Substanz gaben 0·3777 *g* CO_2 und 0·064 *g* H_2O.
0·2177 *g* Substanz gaben 9·7 cm^3 N bei 728 *mm* und 19° C.

II. 0·1937 *g* Substanz gaben 0·6327 *g* CO_2 und 0·1028 *g* H_2O (Bajonettrohr).

III. 0·1509 *g* Substanz gaben 0·493 *g* CO_2 und 0·0881 *g* H_2O (Bajonettrohr).

In 100 Teilen:

	Gefunden		
	I	II	III
C	88·57	89·08	89·10
H	6·17	5·95	6·54
N	4·91	—	—

Die Analyse stimmt auf die Formel einer Verbindung, die aus zwei Molekülen Acetophenon und einem Molekül Anilin durch Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden ist:

$$2C_6H_5COCH_3 + C_6H_5NH_2 = 2H_2O + C_{22}H_{19}N.$$

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{22}H_{19}N$	Mittel aus drei Analysen gefunden
C	88·9	88·84
H	6·4	6·22
N	4·7	4·91

Eine Molekulargewichtsbestimmung bestätigte diese Annahme.

0·802 *g* Substanz erhöhten den Siedepunkt von 57·5 *g* Benzol um 0·13°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{19}N$
Mol.	279	297

Unter den Möglichkeiten für die Konstitution dieser Substanz war folgende Formel zu berücksichtigen:

$$\begin{array}{c} \quad\quad CH_3 \quad\quad CH_3 \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ C_6H_5.C = CH.C = NC_6H_5. \end{array}$$

Bei der Bemühung, diese Verbindung aus dem Dypnon herzustellen, stießen wir auf ein neues Oxim dieses Ketons. Diese Tatsache veranlaßte uns, die Stereoisomerie der Oxime dieses Ketons näher zu untersuchen und die Frage nach der Konstitution des oben beschriebenen Einwirkungsproduktes von Acetophenon auf Anilin einstweilen zurückzustellen.

Eine Vorschrift zur Herstellung von Dypnon und Dypnonoxim hat Delacre 1890 an einem nicht ganz leicht zugänglichen Orte gegeben.[1] Da wir diese Vorschrift nicht gleich erhalten konnten, erhitzten wir Dypnon mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung einige Stunden unter Rückfluß. In der Tat ließ sich aus der Reaktionsmasse ein Oxim isolieren, das in schönen, großen Kristallen vom Schmelzpunkt 134° kristallisierte. Delacre gibt an, daß sein Oxim bei 65° schmilzt und als wir, der inzwischen gefundenen Vorschrift Delacre's folgend, das Oxim nach seiner Methode darstellten, erhielten wir in der Tat einen von dem unseren verschiedenen Körper. Delacre hatte Dypnon mit einer, durch Natriumalkoholat von der Säure befreiten, salzsauren Hydroxylaminlösung versetzt und die Reaktionsflüssigkeit zehn Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Er erhielt so ein Oxim, das bei 65° schmolz. Dieses Oxim war aber unrein, wie schon die Analyse Delacre's beweist. Er fand 7·9% Stickstoff, während

[1] Bulletins de l'Académie royale de Belgique, IIIe Ser., Bd. 20, p. 465.

sich 5·9$^0/_0$ berechnen. Durch mehrfaches Umkristallisieren stieg der Schmelzpunkt des nach Delacre's Vorschrift gewonnenen Oxims auf 78° und es zeigte dann die richtige Zusammensetzung. Wir fanden nun in Betreff der Oximbildung beim Dypnon folgende Gesetzmäßigkeit: In schwach saurer Lösung reagiert Hydroxylamin auf Dypnon unter Bildung eines Oxims vom Schmelzpunkte 134°, während in alkalischer Lösung eine Isonitroso-Verbindung vom Schmelzpunkte 78° entsteht.

Auch das vorzugsweise in saurer Lösung entstehende Oxim scheint Delacre in sehr geringer Menge und in sehr unreinem Zustand in Händen gehabt zu haben, denn l. c. p. 471 heißt es: »Dans certains cas j'ai obtenu, en même temps que cette oxime, des cristaux très nets et brillants, qui fondent nettement à 113·5°. Ils sont plus lourds que les premiers; cette propriété permet de les séparer lorsque la cristallisation a été suffisamment lente. Ils sont moins solubles dans l'éther. Ce corps, qui est peut-être un isomère du précédent, ne se forme jamais qu'en très petit quantité, cela m'a empêché d'en aborder l'étude.«

Besser und viel rascher als nach der Vorschrift von Delacre stellt man das niedriger schmelzende Oxim nach der Methode von Auwers[1] dar, indem man eine alkalische alkoholische Lösung von Hydroxylamin mit Dypnon etwa eine Stunde lang erhitzt.

Zunächst wurde durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung bestätigt, daß das Oxim vom Schmelzpunkt 134° und das, welches bei 78° schmilzt, die gleiche chemische Zusammensetzung und Molekulargröße besitzen.

Da die Bildungsweisen und das ganze chemische Verhalten eine strukturelle Verschiedenheit beider Oxime ausschließen, so müssen sie stereoisomer sein.

Nach der Theorie von Hantzsch und Werner[2] wäre die räumliche Isomerie der beiden Oxime durch folgende Formeln auszudrücken:

[1] Berichte der deutschen chem. Ges., Bd. 22, 606.
[2] Berichte der deutschen chem. Ges., Bd. 23, 11.

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C(CH_3) = CH-\underset{\|}{C}-C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad N \quad OH \end{array}$$

I.

und

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C(CH_3) = CH-\underset{\|}{C}-C_6H_5. \\ \quad\quad HO \quad N \end{array}$$

II.

Die Beckmann'sche Umlagerung mußte entscheiden, welche Formel dem einen, welche dem anderen zukommt, denn aus beiden Oximen waren zwei verschiedene Anilide zu erwarten, nämlich:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C(CH_3) = CH-CO \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad NHC_6H_5 \end{array}$$

I *a*. Anilid der β-Methylzimtsäure

und

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad\quad CO-C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5-C(CH_3) = CH-NH. \end{array}$$

II *a*. β-β-Methyl-Phenylvinylamid der Benzoesäure.

Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure mußten die beiden Anilide nach folgendem Schema gespalten werden:

$$\begin{array}{c} C_6H_5C(CH_3) = CH-CO \\ \quad\quad\quad\quad |\ OH \\ \quad\quad\quad\quad \overline{|\ H} \\ \quad\quad\quad\quad NHC_6H_5 \end{array}$$

und

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad\quad COC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad |\ OH \\ \quad\quad\quad\quad \overline{|\ H} \\ C_6H_5C(CH_3) = CH-NH. \end{array}$$

Das Oxim, welches auf diesem Wege β-Methylzimtsäure und Anilin lieferte, mußte die Konfiguration I besitzen, dem, welches Benzoesäure und β-β-Methyl-Phenylvinylamin gab, war die Konfiguration II zu erteilen.

Als beide Oxime der Beckmann'schen Reaktion unterworfen wurden, zeigte es sich, daß nur das Oxim vom Schmelzpunkte 134° diese Umlagerung glatt erleidet und in ein gut charakterisiertes Säureanilid übergeht. Dieses Säureanilid spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre soviel Anilin ab, als der Formel I *a* entspricht. Somit muß dem Dypnonoxim vom Schmelzpunkte 134° die Formel I zukommen. Dann bleibt für das Oxim vom Schmelzpunkte 78° nur die Formel II übrig. Eine Umlagerung dieses zweiten Oxims war mit den bekannten Umlagerungsmitteln bisher nicht zu erreichen. Die Gewinnung eines Anilids war nach den üblichen Methoden ganz unmöglich, doch konnten beträchtliche Mengen Benzoesäure nachgewiesen werden, als das Oxim vom Schmelzpunkte 78° mit konzentrierter Salzsäure im Rohre auf 180° erhitzt wurde. Zuerst waren wir geneigt anzunehmen, daß hier eine Umlagerung im Sinne der Formel II *a* mit folgender Spaltung des Anilids stattgefunden habe. Es zeigte sich indessen, daß auch beim Erhitzen des Dypnons mit konzentrierter Salzsäure, unter gleichen Verhältnissen, Benzoesäure gebildet wird, wenn auch nicht in so bedeutenden Mengen, wie beim Oxim. Man kann somit die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Dypnonoxim vom Schmelzpunkte 78° bei 180° in zweierlei Weise erklären:

1. Das Oxim erleidet unter dem Einflusse der Salzsäure zuerst die Beckmann'sche Umlagerung und darauf die Säureamidspaltung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}C(CH_3) = CH{-}\underset{\substack{\| \\ HO\quad N}}{C}{-}C_6H_5 = \\ \qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5C(CH_3) = CH{-}\overset{\substack{COC_6H_5 \\ |}}{NH} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}CO{-}NH{-}CH = C(CH_3)C_6H_5 + H_2O = \\ \qquad\qquad C_6H_5{-}COOH + C_6H_5{-}C(CH_3) = CH{-}NH_2. \end{array}$$

2. Das Oxim wird zunächst in Dypnon und Hydroxylamin gespalten und ersteres wird dann zu Benzoesäure zerlegt:

$$C_6H_5-\underset{\underset{N\quad OH}{\|}}{C}-CH=C(CH_3)C_6H_5 \rightarrow$$

$$C_6H_5-CO-CH=C(CH_3)C_6H_5 \rightarrow C_6H_5COOH.$$

Was die Nomenklatur beider Oxime anbelangt, so ist es nach einem Vorschlage von Hantzsch[1] üblich, in dem Falle, wo nur eines der Radikale des Oxims, z. B. bei der Beckmann'schen Umlagerung mit der Hydroxylgruppe reagiert, dieses Oxim als »Syn«-Oxim zu bezeichnen. Demnach wäre das Oxim vom Schmelzpunkte 134° das Syn-Dypnonoxim, das vom Schmelzpunkte 78° das Anti-Dypnonoxim.

Außer der besprochenen Art von Stereoisomerie ist aber noch eine zweite möglich, die sich auf die räumlichen Verhältnisse bei einer doppelten Kohlenstoffbindung gründet. Nach dieser Auffassung wäre die Isomerie der Dypnonoxime durch die zwei folgenden Formeln auszudrücken:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-CH_3 \\ \| \\ H-C-C\begin{cases} NOH \\ C_6H_5 \end{cases} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5-C-CH_3 \\ \| \\ \begin{matrix} HON \\ C_6H_5 \end{matrix}\Big\rangle C-C-H. \end{array}$$

III. IV.

In diesem Falle ist die Gruppe $-C\begin{cases} NOH \\ C_6H_5 \end{cases}$ einmal dem Methyl, das andere Mal dem Phenyl gegenüber fixiert. Im letzteren Falle müßte sich durch wasserentziehende Mittel ein Chinolinderivat herstellen lassen im Sinne folgender Gleichung:

[1] Berichte der deutschen chem. Ges., Bd. 24, 3481.

CH_3 — C — CH — C — C_6H_5 … H / HO — N $= H_2O +$ CH_3 — C — CH — C — C_6H_5 … N

Allein, mehrere Versuche, die Oxime durch Abspaltung von Wasser in ein Chinolinderivat überzuführen, ergaben bisher kein Anzeichen, daß eine Tendenz zur Bildung eines solchen vorhanden wäre.

Außerdem wäre bei einer Isomerie im Sinne der Formel III und IV nicht einzusehen, warum sich nur das eine Oxim glatt nach Beckmann's Methode umlagern läßt und nicht auch das andere.

Diese letztere Tatsache ist auffallend, steht aber in Fällen, wo räumliche Isomerie auf Grund der Kohlenstoffdoppelbindung nicht möglich ist und wo nur die Hantzsch-Werner-sche Erklärungsweise in Betracht kommt, keineswegs vereinzelt da. Es sind eine ganze Anzahl von Fällen bekannt, wo die Beckmann'sche Umlagerung bei Ketoximen nach den bisher bekannten Methoden versagt.[1]

Da nun bisher nicht mehr als 2 Oxime des Dypnons aufgefunden worden sind, so scheint uns als plausibelste Erklärung ihrer Isomerie die nach der Hantzsch-Werner'schen Theorie zu sein.

Hervorgehoben sei sodann noch die Trägheit, mit der das Oxim vom Schmelzpunkte 78° im Gegensatze zu dem vom Schmelzpunkte 134° reagiert. Schließlich lassen wir noch eine Nebeneinanderstellung der Eigenschaften beider Oxime folgen:

$C_6H_5C(CH_3) = CH - C - C_6H_5$ ‖ N OH	$C_6H_5 . C(CH_3) = CH - C - C_6H_5$ ‖ HO N
Syn-Dypnonoxim (labil).	Anti-Dypnonoxim (stabil).

[1] Siehe Liebig's Annalen, *252*, 43; Journal für prakt. Chemie, *66*, 371 u. a. O.

Fp. = 134°.	Fp. = 78°.
In saurer Lösung sich bildend.	In alkalischer Lösung sich bildend.
Große, derbe, schön ausgebildete Kristalle.	Dünne, feine, lange Nädelchen.
Lagert sich mit PCl_5 nach Beckmann's Reaktion in ein Anilid um.	Läßt sich nicht in ein Anilid umlagern.
Lagert sich beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in das isomere Oxim vom Schmelzpunkt 78° um.	Spaltet beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure beträchtliche Mengen Benzoesäure ab.
In Lösungsmitteln schwerer löslich.	In Lösungsmitteln leichter löslich.
Gibt leicht eine Acetylverbindung und ein Urethan.	Acetylverbindung und Urethan entstehen unter den üblichen Reaktionsbedingungen nicht.

Darstellung von Dypnon.

Es gibt zwei Methoden, nach denen man Dypnon (dis-Hypnon, d. i. dis-Acetophenon) in reichlicherer Menge darstellen kann. Entweder läßt man Zinkäthyl auf einen großen Überschuß von Acetophenon einwirken oder man sättigt Acetophenon mit trockener gasförmiger Salzsäure. In letzterem Falle geht nur ein Teil des Acetophenons in Dypnon über und es stellt sich nach etwa 24 Stunden ein Gleichgewichtszustand ein. Das Reaktionsgemisch enthält dann ein Gemisch von Acetophenon in größter Menge, etwas weniger Dypnon und sehr wenig Triphenylbenzol. Man kann diese drei Verbindungen sehr gut durch fraktionierte Destillation voneinander trennen. Das zurückgewonnene Acetophenon von neuem mit

Salzsäure gesättigt, gibt nach einiger Zeit denselben Gleichgewichtszustand an den drei Ingredienzien, die dann wieder durch fraktionierte Destillation getrennt werden. Man setzt dies solange fort, bis die Menge des Acetophenons verschwindend klein geworden ist und erhält so in einer Ausbeute von 45 bis 50% das Dypnon. Wir führten die Darstellung des Dypnons in Anlehnung an Delacre's Vorschrift[1] in folgender Weise aus:

Acetophenon wurde unter mäßiger Kühlung mit trockener gasförmiger Salzsäure gesättigt und 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde alles, was bis 220° überging, bei gewöhnlichem Drucke abdestilliert und der Rest im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 25 *mm* wurden die folgenden zwei Fraktionen aufgefangen:

Fraktion	I..............	bis 230°
»	II............. 230	» 250°

Das bei gewöhnlicher Temperatur abdestillierte unveränderte Acetophenon und die Fraktion I wurden immer wieder vereinigt, mit Salzsäure gesättigt und, wie oben angegeben, in Fraktionen zerlegt.

In dem Maße, wie das Acetophenon verschwand, reicherte sich die Fraktion II, welche sehr reich an Dypnon ist, an. Nach mehrmaliger Destillation im Vakuum siedet sie unter 25 *mm* Druck bei 240° und besteht dann aus reinem Dypnon, wie eine Analyse bestätigte.

I. 0·1895 *g* Substanz gaben 0·5997 *g* CO_2 und 0·1103 *g* H_2O.
II. 0·1538 *g* Substanz gaben 0·4658 *g* CO_2 und 0·0899 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{14}O$
	I	II	
C	86·31	86·15	86·46
H	6·51	6·54	6·3

[1] Bulletins de l'Académie royale de Belgique, IIIe Ser., Bd. 20, p. 467 (1890).

Syn-Dypnonoxim.

11 *g* salzsaures Hydroxylamin wurden in 600 *cm*³ absolutem Alkohol gelöst, 20 *g* Dypnon zugefügt und die Reaktionsmasse 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nun destillierte man rasch 400 *cm*³ Alkohol ab und ließ den Rückstand kristallisieren. Nach einigen Stunden hatten sich große, derbe Kristalle abgeschieden (9 *g*), die indessen noch salzsaures Hydroxylamin enthielten. Um sie davon zu befreien, wurde die ganze Masse mit Äther extrahiert und das in Äther Unlösliche vernachlässigt. Die ätherische Lösung schied beim Verdunsten schön ausgebildete Kristalle ab. Um das Oxim völlig zu reinigen, empfahl es sich, es mehrmals aus Alkohol umzukristallisieren, im Anfange unter Zuhilfenahme von Tierkohle. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmolz das Oxim schließlich konstant bei 134°. Die Analyse stimmte auf die angenommene Formel:

I. 0·1633 *g* Substanz gaben 0·4843 *g* CO_2 und 0·0983 *g* H_2O.
0·1895 *g* Substanz gaben 9·8 *cm*³ N bei 740 *mm* und 20° C.

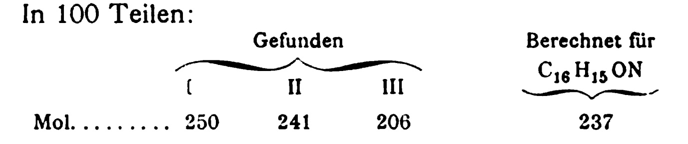
II. 0·1988 *g* Substanz gaben 0·587 *g* CO_2 und 0·1145 *g* H_2O.
0·1523 *g* Substanz gaben 7·9 *cm*³ N bei 738 *mm* und 20° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{15}ON$
	I	II	
C	80·88	80·90	81·00
H	6·74	6·44	6·3
N	5·91	5·89	5·9

Eine Molekulargewichtsbestimmung, die nach der Siedemethode in Äther ausgeführt wurde, ergab ein auf die angenommene Formel stimmendes Molekulargewicht:

I. 0·1274 *g* Substanz erhöhten den Siedepunkt von 20 *g* Äther um 0·055°.
II. 0·2576 *g* » » » » » 20 *g* » » 0·115°.
III. 0·3719 *g* » » » » » 20 *g* » » 0·195°.



In 100 Teilen:

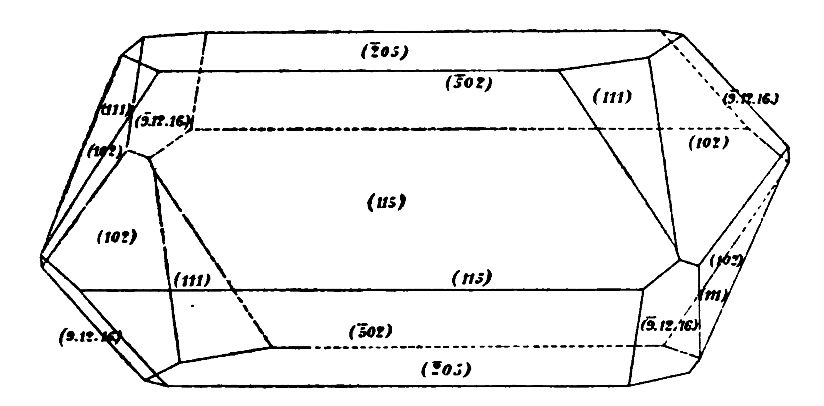
	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_{15}ON$
	I	II	III	
Mol.	250	241	206	237

Was die Löslichkeit in den gebräuchlichen Mitteln anbetrifft, so nehmen Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig bereits in der Kälte die Verbindung leicht auf.

In Alkali löst sich das Oxim nicht.

Obwohl Syn- und Antioxim in ihrer Löslichkeit nicht viel differieren, ist doch das früher beschriebene Synoxim durchwegs schwerer löslich, als sein Isomeres. Besonders gut zeigte sich das in Gasolin. Das neue Oxim (Fp. 134°) ist darin in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich und kristallisiert beim Erkalten aus der heißen Lösung wieder aus. Delacre's Oxim löst sich dagegen bereits in der Kälte in Gasolin leicht auf und scheidet sich erst beim Verdunsten der Lösung ab.

Aus der Mutterlauge von diesem Oxim scheidet sich nach längerem Stehen noch eine zweite Kristallisation ab, aus der man in der beschriebenen Weise noch eine weitere Menge Oxim vom Schmelzpunkte 134° gewinnen kann. Die Mutterlaugen hievon liefern zuweilen noch kleine Mengen des Oxims vom Schmelzpunkte 78°.



Herr R. Schröder hatte die Liebenswürdigkeit, das aus Äther umkristallisierte Syn-Dypnonoxim im mineralogisch-geologischen Institute der Universität Erlangen zu messen. Das Kristallsystem ist monoklin:

$$a:b:c = 0\cdot87711:1:0\cdot86656,$$

$$\sphericalangle\beta = 76°\ 50'.$$

$$
\begin{aligned}
-P &= (111) \\
+{}^4/_3 P\,{}^8/_4 &= (\bar{9}.12.16.) \\
-5P\infty &= (115) \\
+{}^2/_5 P\infty &= (\bar{2}05) \\
+{}^5/_2 P\infty &= (\bar{5}02) \\
2P\infty &= (102).
\end{aligned}
$$

Es sei mir gestattet, Herrn R. Schröder auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Antidypnonoxim.

Dies von Delacre bereits 1890 entdeckte Oxim erhielt dieser Forscher, indem er 22 *g* Dypnon in eine Lösung von 7 *g* salzsaurem Hydroxylamin und 2·3 *g* Natrium in absolutem Alkohol eintrug und diese Flüssigkeit 10 Tage stehen ließ. Dann wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand zur Kristallisation gestellt, wobei man hauptsächlich Antioxim erhält.

In 1 bis 2 Stunden kann man aber, wie wir fanden, dieses Oxim auf zweierlei Weise darstellen.

1. Indem man das Synoxim vom Schmelzpunkte 134° in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst, eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Gießt man dann diese Lösung in Wasser, so scheidet sich in quantitativer Ausbeute das isomere Oxim ab.

2. 2·2 *g* Dypnon wurden mit einer alkoholischen Lösung von 0·72 *g* salzsaurem Hydroxylamin und 2·2 *g* Ätzkali versetzt. Die Flüssigkeit erwärmte sich und wurde noch 1 bis 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nachdem dann der Alkohol zum größten Teil abdestilliert war, schied sich auf Zusatz von Wasser zum Rückstande das Oxim aus. Es wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und verdunstet. So hinterbleibt das Oxim in feinen, weißen, büschelförmig vereinigten Nädelchen. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wird es völlig gereinigt und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 78°, während Delacre 65° angab. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung bestätigen die angenommene Formel:

0·1329 *g* Substanz gaben 0·394 *g* CO_2 und 0·077 *g* H_2O.
0·1728 *g* Substanz gaben 9·2 *cm*³ N bei 746 *mm* und 20° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}ON$
C	80·86	81·00
H	6·49	6·3
N	6·09	5·9

Das Molekulargewicht wurde nach der Siedemethode in Äther als Lösungsmittel bestimmt.

Angewendet 15 *g* Äther (K = 21·6):

I. 0·1095 *g* Substanz erhöhten den Siedepunkt um 0·065° (0·73% Lös.)
II. 0·2606 *g* » » » » » 0·135° (1·74% »)
III. 0·4036 *g* » » » » » 0·27° (2·69% »)

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_{15}ON$
	I.	II.	III.	
Mol.	243	278	215	237

Es kann also kein Zweifel an der Isomerie des Oxims von Delacre mit unserem mehr obwalten.

Wie schon erwähnt, ist dieses Oxim von Delacre durchweg leichter löslich als das vom Schmelzpunkte 134°. Von Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig wird es schon in der Kälte leicht aufgenommen. In Alkali ist das Oxim unlöslich, auch von verdünnten Säuren wird es nicht gelöst.

Acetylderivat des Syn-Dypnonoxims.

2 *g* Oxim wurden mit 5 *g* frisch destilliertem Essigsäureanhydrid übergossen und ein Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu dem Gemisch gegeben. Nach mehrstündigem Stehen gab man Wasser zu und neutralisierte mit Soda. Das gebildete

Oxim wurde ausgeäthert und der Äther verdampft. Es hinterblieb ein bald erstarrendes Öl, das sich aus Eisessig umkristallisieren ließ, wenn man die Lösung nicht zu lange erhitzte. Die Analyse ergab Zahlen, die auf das erwartete Acetylderivat stimmten.

0·1896 *g* Substanz gaben 8·4 *cm*³ N bei 749 *mm* und 20° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{17}O_2N$
N	5·01	5·00

Das Acetylderivat bildet feine, radial angeordnete Nädelchen vom Schmelzpunkte 74°. In Benzol, Eisessig, Essigäther und Schwefelkohlenstoff lösen sie sich in der Kälte momentan in Alkohol und Äther leicht auf. Ligroin nimmt in der Kälte eine mäßige Menge, in der Wärme mehr auf und scheidet die Verbindung beim Erkalten kristallisiert wieder ab. Es dürfte das beste Kristallisationsmittel für den Körper sein.

Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wird das Acetylderivat wieder zum Oxim vom Schmelzpunkte 128° verseift.

Einwirkung von Phenylcyanat auf Syn-Dypnonoxim.

1·2 *g* Oxim wurden mit 0·6 *g* Phenylcyanat und 5 *g* Benzol gelinde erwärmt. Beim Erkalten schieden sich schöne weiße Kriställchen ab, welche bei 149 bis 150° schmolzen und sich dabei zersetzten.

0·2196 *g* Substanz gaben 0·6246 *g* CO_2 und 0·114 *g* H_2O.
0·2129 *g* Substanz gaben 15·6 *cm*³ N bei 734 *mm* und 20° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{33}H_{20}O_2N_2$
C	77·57	77·5
H	5·8	5·6
N	8·08	7·9

Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich in Benzol, schwerer in Ligroin, sehr schwer in Alkohol und Äther.

Reduktion des Syn-Dypnonoxims mit Natrium und Alkohol.

3 *g* Dypnonoxim in 20 *g* absolutem Alkohol gelöst, wurden nach und nach mit 3 *g* metallischem Natrium in kleinen Stückchen versetzt und solange gekocht, bis alles Natrium verschwunden war. Dann wurde mit Wasser versetzt, abgekühlt, angesäuert und der Alkohol abdestilliert. Aus der sauren Flüssigkeit wurde die Base durch Alkali in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen. Sie hinterblieb als ein rötliches Öl, das in Berührung mit konzentrierter Salzsäure zu einem Chlorhydrat erstarrt. Letzteres wurde aus verdünnter Salzsäure bis zum konstanten Schmelzpunkte umkristallisiert.

Da auf diesem Wege die Ausbeute an Amin zu wünschen übrig ließ, wurde die Reduktion mit Natrium und Amylalkohol vorgenommen. 10 *g* Oxim in 150 *g* Amylalkohol gelöst, wurden tropfenweise zu einem siedenden Gemisch von 10 *g* Natrium in 50 *g* Amylalkohol zufließen lassen. Nachdem alles Natrium verbraucht war, kamen nach und nach nochmals 10 *g* Natrium in die siedende Flüssigkeit, die noch etwa 2 Stunden gekocht wurde. Nun wurde mit Wasser versetzt und Salzsäure zugegeben. Da das Chlorhydrat des Amins im Amylalkohol verblieb, wurde dieser im Ölbade abdestilliert und das zurückbleibende, feste, salzsaure Amin durch Ausziehen mit Äther vom Amylalkohol befreit. Aus 10 *g* Oxim waren aber nur 2 *g* salzsaures Amin gebildet worden. Die Analyse des Chlorhydrats ergab Werte, die auf das ungesättigte Amin stimmten.

I. 0·1897 *g* Substanz gaben 9·3 *cm*³ N bei 739 *mm* und 20° C.
0·1627 *g* Substanz gaben 0·4417 *g* CO_2 und 0·1054 *g* H_2O.
0·2011 *g* Substanz gaben 0·1093 *g* AgCl.

II. 0·1426 *g* Substanz gaben 6·9 *cm*³ N bei 741 *mm* und 21° C.
0·1834 *g* Substanz gaben 0·4984 *g* CO_2 und 0·1112 *g* H_2O.
0·1495 *g* Substanz gaben 0·0802 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{16}H_{15}NH_2.HCl$
C	74·05	74·10	74·13
H	7·25	7·10	6·94
N	5·6	5·54	5·4
Cl	13·44	13·28	13·71

Pikrat des 1-3-Diphenyl-3-Methylallylamins.

0·5 *g* salzsaures Amin, in 50 *cm*³ Wasser gelöst, wurden mit einer Lösung von 1 *g* Pikrinsäure in 200 *cm*³ Wasser in der Kälte vermischt. Sofort schieden sich schöne gelbe Kristalle aus, die aus verdünntem Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkristallisiert wurden.

I. 0·2122 *g* Substanz gaben 24·3 *cm*³ N bei 729 *mm* und 23° C.
II. 0·1869 *g* Substanz gaben 21·5 *cm*³ N bei 743 *mm* und 21° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{16}H_{15}NH_2.HOC_6H_2(NO_2)_3$
N	12·36	12·45	12·38

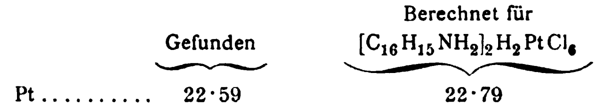
Das Pikrat des Amins zeigt in reinem Zustande einen Schmelzpunkt von 191°. Es ist leicht löslich in Alkohol heißem Wasser und Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol.

Platinchlorwasserstoffsaures 1-3-Diphenyl-3-Methylallylamin.

0·3 *g* salzsaures Amin wurden in Wasser gelöst und mit 0·6 *g* Platinchlorid in wässeriger Flüssigkeit versetzt. Sofort entstand ein gelber Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol kristallisiert wurde. In reinem Zustande schmilzt das Platindoppelsalz bei 198°.

0·0956 *g* Substanz gaben 0·0219 *g* Pt.

In 100 Teilen:



	Gefunden	Berechnet für $[C_{16}H_{15}NH_2]_2H_2PtCl_6$
Pt	22·59	22·79

Auch mit Goldchlorid gibt die Lösung des salzsauren Amins einen Niederschlag.

Beckmann'sche Umlagerung des Syn-Dypnonoxims mit Phosphorpentachlorid.

Um zum Anilid zu gelangen, lagert man am besten in ätherischer Lösung mit Phosphorpentachlorid um: 5 *g* Oxim wurden in 50 cm^3 absolutem Äther gelöst und in die filtrierte Flüssigkeit Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen allmählich eingetragen. Nach jedem Zusatz tritt Gasentwicklung unter Erwärmung ein und bald scheidet sich ein weißes Pulver, vermutlich das Chlorhydrat des Oxims, ab. Wenn man etwa die Hälfte der nötigen Menge Phosphorpentachlorid eingetragen hat, beginnt bei weiterem Zusatz von Chlorid der weiße Körper zu verschwinden und einem gelben Platz zu machen. Als kein Phosphorpentachlorid mehr verschwand, war die Reaktion beendet und nach kurzem Stehen wurde die Reaktionsmasse mit Eiswasser zersetzt. Unter heftiger Reaktion verschwanden die Chloride und in der ätherischen Lösung hinterblieb das Anilid. Nachdem die ätherische Lösung gewaschen und getrocknet war, wurde sie verdunstet. Der weiße, noch etwas grünlich gefärbte Rückstand wurde mehrmals aus verdünntem Alkohol, zuletzt aus Benzol-Ligroin umkristallisiert. So entstanden schneeweiße, glänzende, feine Nädelchen vom Schmelzpunkte 121°. Die Analysen ergaben die gleiche Zusammensetzung wie das Oxim.

I. 0·1727 *g* Substanz gaben 0·5095 *g* CO_2 und 0·0995 *g* H_2O.
0·1927 *g* Substanz gaben 10·1 cm^3 N bei 740 *mm* und 20° C.

II. 0·1886 *g* Substanz gaben 0·5617 *g* CO_2 und 0·1063 *g* H_2O.
0·1549 *g* Substanz gaben 8·4 cm^3 N bei 738 *mm* und 18° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{15}ON$
	I	II	
C	80·5	81·21	81·00
H	6·46	6·30	6·30
N	5·98	6·07	5·90

Das Anilid ist in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform bereits in der Kälte leicht löslich. Gasolin löst in der Kälte schwer, in der Wärme besser und kann als Kristallisationsmittel dienen. Auch aus Schwefelkohlenstoff, der in der Kälte mäßig leicht, in der Hitze leicht löst, kann man den Körper umkristallisieren.

Wie bei gewöhnlicher Temperatur verläuft diese Umlagerung auch unter Nullgrad, nur wesentlich langsamer.

Das Anilid zeigt sehr schön die Tafel'sche Reaktion. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos. Gibt man ein Körnchen Bichromat zu und schüttelt um, so entsteht eine rosenrote Färbung, welche in der Ruhe rasch verschwindet und beim Schütteln immer wieder entsteht.

Spaltung des Anilids.

Um die Konfiguration des Anilids zu beweisen, wurde es mit konzentrierter Salzsäure gespalten.

1 *g* Anilid wurde mit 5 g konzentrierter Salzsäure 4 Stunden im Rohre auf 150° erhitzt. Dann wurde der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und die ätherische Lösung nach dem Trocknen verdampft. Benzoesäure konnte nicht nachgewiesen werden, aber auch die zu erwartende Säure konnte bisher nicht in reinem Zustande isoliert werden, da sie mit Produkten verunreinigt war, die durch Anlagerung von Salzsäure an die doppelte Bindung entstanden sind.

Zur Isolierung der Base wurde das Reaktionsprodukt alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Dem Destillat konnten mit Äther zirka 0·4 bis 0·5 *g* einer Base entzogen werden, welche durch die Chlorkalkprobe und durch die Überführung in ein Acetat, das den Schmelzpunkt 112° zeigte, als Anilin erkannt wurde.

Damit dürfte bewiesen sein, daß die angenommene Konfiguration dem Oxime wirklich zukommt, d. h., daß die Hydroxylgruppe und die Phenylgruppe sich räumlich am nächsten sind.

Während das Syn-Dypnonoxim vom Schmelzpunkte 134° eine recht große Reaktionsfähigkeit zeigte, war es bei seinem Isomeren meist nicht möglich, analoge Derivate zu erhalten.

Zunächst versagte die Beckmann'sche Umlagerung, Phosphorpentachlorid blieb ohne Einwirkung, als es in die kalte und in die siedende ätherische Lösung eingetragen wurde. Selbst ein Gemisch von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid war nicht im stande, das Oxim vom Schmelzpunkte 78° beim Siedepunkte des Oxychlorids umzulagern. Zur Spaltung mit Salzsäure wurden 1 *g* Oxim mit 10 *g* konzentrierter Salzsäure im Rohre 6 Stunden auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdämpfen destilliert, wobei Benzoesäure in beträchtlicher Menge überging.

Als 1 *g* Dypnon analog behandelt wurde, konnte ebenfalls Benzoesäure, wenn auch in geringerer Menge, nachgewiesen werden.

Phenylcyanat, in analoger Weise zur Einwirkung gebracht, wie beim isomeren Oxime, erzeugte kein Urethan.

Ein Acetylderivat des Antidypnonoxims entstand selbst dann nicht, als es mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat in der Bombe erhitzt wurde.

Über 2-Benzoylfluoren[1] und über Reten

von

Dr. **Max Fortner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1904.)

Vor kurzem habe ich durch Kondensation von Fluoren mit Benzoylchlorid unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid[2] einen Körper dargestellt, der, wie zu erwarten war, die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O$ besitzt und dem mit Rücksicht auf die erfahrungsgemäß bei solchen Kondensationen bevorzugte Parastellung eine der beiden Strukturformeln

zugeschrieben worden ist.

---

[1] Ich habe in meiner früheren Abhandlung über das Benzoylfluoren die Zählung irrtümlicherweise mit dem der Methylengruppe benachbarten Kohlenstoffatom begonnen. Der Irrtum kam dadurch zustande, daß Beilstein die von Gräbe aus Diphensäure dargestellte, nach der neuen Nomenklatur als Fluorenoncarbonsäure (4) zu bezeichnende Säure mit der Ziffer (5) versieht.

[2] Monatshefte für Chemie, *23*, 921 (1902).

Ich habe mich nun bemüht, zwischen diesen beiden in Betracht kommenden Formeln die Entscheidung zu treffen und bin hiebei von folgender Überlegung ausgegangen. Für das von Straßburger[1] dargestellte Mononitrofluoren ist durch die Untersuchung des genannten Forschers, ferner durch G. Schultz[2] und Anschütz[3] die Parastellung der Nitrogruppe zur Diphenylbindung vollkommen sichergestellt. Dieses Nitrofluoren sollte amidiert und nach Sandmeyer in Cyanfluoren umgewandelt werden, das bei der Verseifung eine Säure von der Struktur

CH_2

COOH

liefern mußte, die in üblicher Weise als Fluorencarbonsäure (2) bezeichnet wird. Das Chlorid dieser Säure mit Benzol und Aluminiumchlorid kondensiert, muß dann ein Benzoylfluoren liefern, das mit dem von mir früher beschriebenen identisch oder von demselben sich unterscheiden mußte. Im ersten Falle wäre die Struktur meines Benzoylfluorens direkt erwiesen, im zweiten mit großer Wahrscheinlichkeit festgestellt. Bei der Durchführung des dem eben skizzierten Gedankengange entsprechenden Prozesse gelangte ich in der Tat zu einem mit dem früher beschriebenen Benzoylfluoren durchaus in allen Eigenschaften übereinstimmenden Körper, was auch noch durch Vergleichung der Hydrazone aus dem auf beiden Wegen dargestellten Präparate kontrolliert worden ist. Auch die Oxydation des Benzoylfluorens aus Nitrofluoren lieferte dasselbe Benzoylfluorenon, wie jenes aus Benzoylchlorid und Fluoren gewonnene.

---

[1] Berl. Ber., *16*, 2347 (1883); Berl. Ber., *17*, 107 (1884); Barbier, Ann. Chim. Phys., V, *7*, 497.

[2] Annalen, *203*, 99 (1880).

[3] Berl. Ber., IX, 1404.

Vor etwa drei Monaten haben Goldschmiedt und Lipschitz[1] eine durch Kondensation von Phtalsäure mit Fluoren vermittels Aluminiumchlorid gewonnene Fluorenoylbenzoësäure beschrieben, die bei der Destillation mit Zinkstaub dasselbe Benzylfluoren geliefert hat, wie das von Goldschmiedt[2] aus Fluoren, Zinkstaub und Benzylchlorid dargestellte und das von mir beschriebene Benzoylfluoren. Durch die Stellungsermittlung des letzteren ist daher auch die Struktur der von den genannten Autoren dargestellten Körper sichergestellt.

Die Fluorencarbonsäure (2) hat aber abgesehen davon noch ein weiteres Interesse. Sie liefert nämlich bei der Oxydation eine Fluorenoncarbonsäure, von der ich durch direkten Vergleich zeigen konnte, daß sie identisch ist mit jener, welche Bamberger und Hooker[3] bei ihren schönen Untersuchungen über das Reten aus diesem Kohlenwasserstoff erhalten haben. Die genannten Forscher haben bekanntlich in einwandfreier Weise dargetan, daß das Reten Methylisopropylphenanthren ist. Bezüglich der Stellung der Seitenketten ist nichts ermittelt worden. Indem sie für das Reten beziehungsweise Retenketon die Formeln

CH
CH
H_7C_3
CH_3

und

CO
H_7C_3
CH_3

schreiben, sagen sie in einer Fußnote[4]: »Daß die Methyl- und die Isopropylgruppe in einem Benzolkern, und zwar in Parastellung sich befinden, ist nicht bewiesen, wegen der Häufigkeit dieser Kombination aber wahrscheinlich.«

---

[1] Berl. Ber., *36*, 4034 (1903).
[2] Monatshefte für Chemie, *2*, 443 (1881).
[3] Annalen, *229*, 158 (1885).
[4] Annalen, *229*, 114 (1885).

Trotzdem sind vielfach obige Formeln als feststehende akzeptiert worden, so auch in Beilsteins Handbuch.

Durch die Identifizierung der Fluorenoncarbonsäure aus Reten mit jener aus 2-Nitrofluoren ist aber der Beweis erbracht, daß eine der Seitenketten des Retens in Parastellung zur Diphenylbindung im Phenanthrenkern steht, daß daher Methyl und Isopropyl nicht, wie angenommen worden ist, in Parastellung zueinander sein können.

Daß die von Bamberger und Hooker als wahrscheinlich bezeichnete Strukturformel des Retens nicht richtig sein könne, konnte man schon behaupten, seitdem Gräbe und Aubin[1] die Fluorenoncarbonsäure (4) dargestellt haben, da ja die Bamberger-Hooker'sche Säure entweder mit dieser oder der Fluorenoncarbonsäure (1) aus Fluoranthen[2] (Idryl) identisch hätte sein müssen. Mit Rücksicht auf diesen Umstand ist sie wohl auch von Roscoe[3] und einigen weiteren Autoren als *p*-Diphenylenketoncarbonsäure, die Parastellung also entweder auf die Diphenylbindung oder die Ketogruppe bezogen, bezeichnet worden. Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, die Stellung der zweiten Seitenkette des Retens zu studieren, was auch wegen der Beziehung des Retens zu den Harzen, insbesondere der Abietinsäure von Interesse ist.

2-Cyanfluoren.

Fluoren wurde nach den Angaben Diehls[4] zu 2-Nitrofluoren nitriert und mit Zinkstaub und Chlorcalcium in alkoholischer Lösung zu 2-Aminofluoren reduziert. Das ebenfalls nach Angaben Diehls dargestellte, sehr beständige Fluoren-

[1] Berl. Ber., *20*, 845 (1887); Annalen, *247*, 257 (1888); Götz, Monatshefte für Chemie, *23*, 27 (1902).

[2] Fittig und Gebhard, Annalen, *193*, 149 (1878); Fittig und Liepmann, Annalen, *200*, 6 (1880); Goldschmiedt, Monatshefte für Chemie, *23*, 886 (1902).

[3] Roscoe-Schorlemmer, Ausführliches Lehrbuch der Chemie, Band V, p. 394.

[4] Berl. Ber., *34*, 1758 (1901).

2-diazoniumchlorid wurde nun behufs Ersatz der Diazogruppe gegen Cyan nach Sandmeyers Methode weiter behandelt. Es werden hiebei bessere Ausbeuten an Cyanfluoren erzielt, wenn man in kleineren Portionen arbeitet. Die Diazotierung von 2-Aminofluoren verläuft nahezu quantitativ und es empfiehlt sich daher, 10 *g* Aminofluoren zu diazotieren und die so erhaltene Diazolösung, aus der sich beim Abkühlen das Diazoniumchlorid abscheidet, gleich weiter zu verwenden, indem man sie in eine klare Lösung von 22 *g* $CuSO_4$, 24 *g* KCN in 150 cm^3 Wasser, welche bis auf Siedetemperatur gebracht ist, unter kräftigem Schütteln langsam (etwa im Verlaufe einer halben Stunde) einträgt. Bei jedesmaligem Eintragen entsteht ein hellbraun gefärbter voluminöser Niederschlag, der die Kupferdoppelverbindung repräsentiert und sich erst bei kräftigem Umschütteln unter stürmischer Stickstoffentwicklung in ein dunkelgefärbtes Öl zersetzt, das durch die Gasentwicklung an der Oberfläche der siedenden Flüssigkeit gehalten wird. (Es ist am besten auf dem Drahtnetz über freier Flamme zu erhitzen, da Wasserbadtemperatur bei Anwendung größerer Mengen nicht hinreicht.) Die Kupferdoppelverbindung ist sehr beständig und zersetzt sich erst bei einer oberhalb 95° liegenden Temperatur. Nachdem alles eingetragen ist, wird noch kurze Zeit gekocht. Beim Abkühlen erstarrt das Öl zu einem festen Kuchen. Derselbe wird pulverisiert und mehrmals mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung scheidet beim Verdunsten meistens zunächst ein dunkelrot gefärbtes Öl ab, das erst nach mehrmaligem Waschen mit kleinen Äthermengen zu einem Konglomerat von kleinen rotgefärbten Nädelchen erstarrt. Aus Äther-Alkohol werden diese rein und schwach gelb gefärbt vom Schmelzpunkt 88° erhalten. Die Stickstoffbestimmung stimmte auf Cyanfluoren.

0·2123 *g* Substanz gaben 13·9 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 18° und 738 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für $C_{14}H_9N$	Gefunden
N	7·33	7·35

Fluorenmethylsäure (2).

Nach mehrfach variierten Versuchen wurde für die Verseifung des 2-Cyanfluorens folgendes Verfahren eingeschlagen, das die besten Ausbeuten lieferte. 5 *g* Cyanfluoren werden mit zirka 50 cm^3 konzentrierter Salzsäure (spezifisches Gewicht 1·19) in einem Druckfläschchen von etwa 200 cm^3 Rauminhalt übergossen und durch etwa 6 Stunden auf einer zwischen 140 bis 150° liegenden Temperatur gehalten. Im Verlaufe des Erhitzens setzt sich im oberen Teil des Kolbens eine reichliche Schicht von Chloramoniumkrystallen an, während der Kolbeninhalt sich klärt. Nach dem Erkalten wird die Masse, die hiebei zu einem dicken Brei erstarrt ist, mit Wasser verdünnt, mit fester Soda die Säure neutralisiert, einige Minuten gut durchgeschüttelt und sodann vom ungelöst gebliebenen abfiltriert. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die Säure in weißen voluminösen Flocken ab. Dieselben sind in kochendem Alkohol schwer löslich, leichter in kochendem Eisessig, aus dem sie sich beim Erkalten in winzigen Nädelchen abscheiden. Oberhalb 260° beginnen sie unter teilweiser Zersetzung zu sublimieren. Das Sublimat besteht aus strahlig angeordneten, feinen weißen Nadeln. Die Säure löst sich leicht in Ammoniak, Soda und Lauge und wird daraus durch Säuren wiedergefällt. Eine Titration mit $^1/_{10}$normaler Kalilauge gab folgenden Wert:

0·2786 *g* Säure, in Alkohol suspendiert, verbrauchten 13·2 cm^3 $^1/_{10}$normaler KOH gegen 13·27 cm^3 $^1/_{10}$normaler KOH des berechneten Wertes.

Man kann auch das nach der Sandmeyer'schen Reaktion erhaltene unreine Produkt (das zu einem festen Kuchen erstarrte Öl) direkt zur Verseifung verwenden. In diesem Falle ist es jedoch nötig, nach beendigter Verseifung den Kolbeninhalt mehreremale mit Sodalösung gut durchzuschütteln, da der Rückstand die Fluorencarbonsäure hartnäckig festhält. Erwärmen mit Sodalösung ist zu vermeiden, denn die gelöste Säure ist in solchem Falle stets gefärbt und die Färbung schwierig zu entfernen.

Das Silbersalz $C_{13}H_9.COOAg$ fällt aus der Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat als weißer flockiger, außer-

ordentlich lichtbeständiger Niederschlag, der sich in kochendem Wasser nur in sehr geringer Menge löst.

0·2315 *g* Substanz gaben 0·0786 *g* Ag.

	Berechnet für $C_{14}H_9O_2Ag$	Gefunden
Ag	34·07	33·95

Der Methylester $C_{13}H_9COOCH_3$ wird erhalten, indem man die Säure mittels Thionylchlorid in das Chlorid überführt, das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum absaugt und den Rückstand mit Methylalkohol übergießt. Aus Methylalkohol krystallisiert derselbe in feinen weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 120°. Die Methoxylbestimmung lieferte für 0·2534 *g* Substanz 0·263 *g* Jodsilber.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2$	Gefunden
OCH_3	13·84	13·73

2-Benzoylfluoren.

Das mittels Thionylchlorid dargestellte Chlorid der Fluorencarbonsäure (2) wurde in trockenem Benzol gelöst und auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Sodann wird allmählich die dem Säurechlorid entsprechende Menge von Aluminiumchlorid eingetragen. Die ursprünglich nur schwach gefärbte Lösung färbt sich hiebei dunkelrot, indem reichlich Chlorwasserstoff sich entwickelt. Nachdem alles Aluminiumchlorid eingetragen ist, wird noch kurze Zeit im Sieden erhalten und sodann erkalten gelassen. Die dunkelbraunrote Masse, die sich am Boden des Kolbens festgesetzt hat, wird nun mit Wasser zersetzt, das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd durch Salzsäure in Lösung gebracht und die wässerige Schicht vom Benzol im Scheidetrichter getrennt. Aus dem Benzol kristallisiert beim Verdunsten desselben ein Körper, der im Aussehen, Schmelzpunkt und der Schwefelsäurereaktion vollkommen mit dem aus Benzoylchlorid, Fluoren und Aluminiumchlorid gewonnenen übereinstimmte. Der Schmelzpunkt wurde bei 126° gefunden. Eine Mischung der beiden auf verschiedenen

Wegen erhaltenen Substanzen ergab keine Änderung. Auch das Hydrazon des zuletzt erhaltenen Benzoylfluorens erwies sich als identisch mit dem früher dargestellten. Zur noch genaueren Feststellung der Identität beider Benzoylfluorene wurde mit Natriumpyrochromat in Eisessiglösung in der bereits beschriebenen Weise zum Benzoylfluorenon oxydiert. Auch hier konnte die Identität durch den Schmelzpunkt, Schwerlöslichkeit in Alkohol und Farbenreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure festgestellt werden. Benzoylfluoren aus Fluoren, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid ist daher als 2-Benzoylfluoren anzusprechen, entsprechend der folgenden Formel:

CH_2

CO

Bei der Zinkstaubdestillation des Benzoylfluorens entsteht, wie schon beschrieben[1], Benzylfluoren, welches mit dem von Goldschmiedt[2] durch Kondensation von Fluoren und Benzylchlorid mit Zinkstaub erhaltenen identifiziert worden ist. Ebenso haben Goldschmiedt und Lipschitz[3] die aus Fluoren, Phtalsäure und Aluminiumchlorid gewonnene Fluorenoylbenzoësäure durch Zinkstaubdestillation in das Benzylfluoren überführt. Somit ist auch der Ort der Bindung der beiden letztgenannten Körper sichergestellt.

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 921 (1901).

[2] Monatshefte für Chemie, *2*, 443 (1881).

[3] Berl. Ber., *36*, 4034 (1903).

Diphenylenketoncarbonsäure (2).

2-Fluorencarbonsäure wurde mit der etwa zehnfachen Menge Eisessig und dreifachen Menge Natriumpyrochromat 2 Stunden gekocht. Beim Erkalten der grüngewordenen Lösung hat sich ein Teil des Oxydationsproduktes in feinen gelben Nädelchen ausgeschieden. Es wurde nun das Ganze in Wasser eingegossen, vom Abgeschiedenen abfiltriert und mit warmem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser rein gelb abfließt. Das so erhaltene Produkt ist schwer in kochendem Alkohol löslich und kristallisiert daraus in feinen, intensiv gelben Nadeln. Dieselben stimmen vollkommen überein mit der von Bamberger beschriebenen Diphenylenketonmonocarbonsäure[1]: Schwerlöslichkeit in kochendem Alkohol, Sublimieren zu einem Gewirr feiner gelber Nadeln beim Erhitzen über 275°, Bildung eines Oxims. Bamberger erhielt diese Säure bei der Destillation von diphenylenketondicarbonsaurem Silber, sowie bei der Destillation der freien Säure in sehr geringer Ausbeute neben vorwiegendem Fluorenon. Ich habe mir zum Zwecke der Vergleichung nach Bamberger's Vorschrift aus Reten die Dicarbonsäure dargestellt und deren Silbersalz trocken destilliert, wendete jedoch hiebei Vakuum an. Es zeigte sich, daß in diesem Falle vorwiegend Diphenylenketonmonocarbonsäure entsteht neben geringeren Mengen von Fluorenon. Da man bei Vergleichung der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Fluorenonmonocarbonsäuren auf den so wichtigen Identifizierungsbehelf des Schmelzpunktes infolge Mangels eines solchen verzichten muß, stellte ich die Methylester beider Säuren dar und fand ihren Schmelzpunkt übereinstimmend bei 181°. Eine Mischung beider Ester bewirkte keine Änderung im Schmelzpunkt. Die Säure gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine Rosafärbung, die beim Erhitzen in Gelb übergeht.

Methylester der Diphenylenketoncarbonsäure (2) $C_{13}H_7OCOOCH_3$. Die Säure wurde in Thionylchlorid gelöst, das überschüssige Thionylchlorid durch Evakuieren entfernt und der Rückstand mit Methylalkohol übergossen. Die Umsetzung des Chlorides in den Methylester geht mit einer selbst beim Erwärmen kaum wahrnehmbaren Reaktion vor sich. Der Ester

[1] Annalen, *229*, 158 (1885).

ist in Methylalkohol ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in glitzernden gelben Nädelchen, die heller gefärbt sind als die Säure und bei 181° schmelzen, nachdem sie bei 177° erweicht sind. Bei der Methoxylbestimmung gaben 0·1272 *g* Substanz 0·1257 *g* Jodsilber, entsprechend der Formel $C_{15}H_{10}O_3$.

	Berechnet	Gefunden
OCH_3......	13·03	12·97

Zur Struktur des Retens.

Trägt man der nunmehr erwiesenen Tatsache Rechnung, daß eine Seitenkette im Reten in *p*-Stellung zur Diphenylbindung des Phenanthrenkernes steht, so ergeben sich bezüglich der zweiten Substitutionsstelle nachstehende Erwägungen: Nach den Versuchen von Bamberger und Hooker ist die Diphenylenketondicarbonsäure aus Reten keine Orthoverbindung, da sie kein Anhydrid bildet, denn sie gibt nicht die Fluoresceinreaktion, hingegen tritt diese Reaktion bei der aus der zweibasischen Ketonsäure in der Kalischmelze entstehenden Diphenyltricarbonsäure ein, ein Befund, aus welchem Bamberger und Hooker für eine Substitutionsstelle eine der Ketogruppe benachbarte abgeleitet haben. Bestätigen sich diese beiden Angaben bezüglich der Anhydridbildung, so wäre es daher ausgeschlossen, daß sich beide Substituenten in demselben Benzolkerne befinden und die Struktur des Retens müßte dann einer der beiden nachstehenden Formulierungen entsprechen:

C_3H_7 (2), CH (10), CH (9), CH_3 (8)   oder CH_3 (2), C_3H_7 (8)

Mit dem Studium dieser Frage bin ich gegenwärtig beschäftigt, weshalb ich das Ersuchen stelle, mir für die nächste Zeit das bezügliche Arbeitsgebiet zu überlassen.

Über eine Aufspaltung des Kautschukkolloidmoleküls und Umwandlung in einen zyklischen Kohlenwasserstoff

(I. Mitteilung)

von

Dr. **Rudolf Ditmar.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1904.)

In einer vorläufigen Mitteilung[1] besprach ich ein amorphes gelbes Produkt, welches bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Rohparakautschuk entsteht. Meine Angaben wurden seither von C. Harries[2] gelegentlich seiner Kautschuknitrositarbeiten bestätigt und dahin erweitert, daß er auch nach den übrigen bei der Reaktion entstehenden Zersetzungsprodukten des Polyprenkohlenwasserstoffs forschte und auf diese Weise aus den Mutterlaugen und Waschwässern noch Oxalsäure und ein dünnflüssiges Öl isolierte. Weder C. Harries noch ich — so bemerkte ich nach meiner vorläufigen Mitteilung[3] — beobachteten die Einwirkung konzentrierter Mineralsäuren auf Kautschuk als die Ersten. Schon Berniard[4] konstatierte, daß konzentrierte Schwefelsäure und salpetrige Säure auf Kautschuk in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch zerstörend einwirken, Hare[5], daß sich geschmolzenes Kautschuk, mit konzentrierter Salpetersäure übergossen, entzündet; auch

[1] Berl. Ber., *35,* 1401 (1902).
[2] Berl. Ber., *35,* 3265 (1902).
[3] loc. cit.
[4] Journ. of Science and the Arts. Vol. 21, 19.
[5] American Journ. (Silliman) XXIV. 247.

Trommsdorff[1] schreibt über die Einwirkung der Salpetersäure auf den Kautschuk. Allein die Zersetzungsprodukte wurden nicht, wenigstens nicht eingehend studiert. Erst Schwanert[2], so berichtet C. O. Weber in seinem 1902 erschienenen Werke: »The Chemistry of India Rubber«, p. 39, glaubte aus einer Lösung des Kautschuks in Salpetersäure einen gelben Körper gefunden zu haben, der aus Stickstoff, Kohlensäure, Oxalsäure und Camphresinsäure besteht. Von dieser letzten Säure, von welcher Kachler[3] gezeigt hat, daß sie hauptsächlich aus einem Gemisch von Kampfersäure und Camphoronsäure besteht, stellte Schwanert auch das angebliche Bleisalz $C_{10}H_{11}Pb_2O_4$ dar. Ich versuchte meine Oxydationen des Polyprens wiederholt mit verschieden konzentrierter Salpetersäure und mit den verschiedensten Sorten, wie z. B. Paramaribo-Kautschuk (Guayana), Pullopinang-Kautschuk, Vahea-Kautschuk (Madagaskar) und erhielt niemals einen dem Schwanert'schen ähnlichen Reaktionsverlauf, der mich auf eine stickstoffreie zwei- oder dreibasische Säure nach Art der Kampfer- oder Camphoronsäure geführt hätte. Ich erhalte aus allen mir zur Verfügung gestandenen Kautschuksortenlösungen in Salpetersäure durch Fällen mit Wasser eine je nach der Sorte mehr oder weniger verunreinigte einwertige, einbasische, stickstoffhaltige Säure, welche annähernd nach den Molekulargewichtsbestimmungen und Analysen der Formel $C_{10}H_{12}N_2O_6$ entspricht. Obwohl ich Identität der Reaktionen bei der Einwirkung von verschieden konzentrierter Salpetersäure (99·8%, 68%, rote, rauchende Salpetersäure) auf die verschiedensten Sorten, sowohl aus Benzollösung gereinigten Kautschuks wie direkt Rohkautschuks nachweisen konnte, nehme ich den Vorschlag C. O. Webers[4], stets die Kautschuksorte zu bezeichnen und sich bei den Untersuchungen nur der bezeichneten Sorte zu bedienen, an. Dies wurde allerdings in Schwanerts wie in den meisten älteren Arbeiten unterlassen, obwohl bis heute noch nicht feststeht, ob

[1] Crell's chem. Ann., 1792, Tl. I, 17.
[2] Ann., 128, p. 123.
[3] Kaiserl. Akad. d. Wissensch. Wien, 12. Juli 1877.
[4] C. O. Weber: B. *35*, 1947 (1902).

Polyprene verschiedenen botanischen Ursprungs chemisch isomer sind, wofür meine Beobachtungen allerdings aufs neue sprechen. Der einzige Unterschied im Reaktionsverlauf, den ich feststellen konnte, lag in der Zeitdauer der Reaktion, indem konzentriertere Salpetersäure die Umwandlung des Kohlenwasserstoffs in die Säure rascher vollzog, als weniger konzentrierte. Um also jeder Zweideutigkeit in der Forschung zu entgehen, bediente ich mich bei den nachfolgenden Untersuchungen stets desselben Rohparakautschuks aus der österreichisch-amerikanischen Gummifabrik, welcher höchstens zwei bis drei Jahre alt war. Das Alter des Produktes wäre bei allen wissenschaftlichen Arbeiten ebenfalls hinzuzufügen, weil es bekannt ist, daß der Polyprenkohlenwasserstoff bei längerem Liegen Sauerstoff[1] aufnimmt und gänzliche Veränderungen seinen Lösungsmitteln gegenüber annimmt.

Die Vorpräparation des Rohpara geschah ursprünglich nach C. Harries[2] durch wiederholtes Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol. Nachdem es sich aber später herausgestellt hatte, daß es für die Reinheit des Oxydationsproduktes gleichgültig bleibt, ob man sich dieser oder einer von mir im nachfolgenden beschriebenen Reinigungsmethode bedient, weil man aus nach beiden Methoden gereinigtem Kautschuk bei der Einwirkung mit Salpetersäure die gleiche stickstoffhaltige Säure erhält, so wurde aus Zeitersparungsrücksichten folgender Weg zur Reinigung des Rohpara eingeschlagen. Zirka 50 *g* sehr fein geschnittener Rohpara wurde in einen Literkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler gebracht und zur Entfernung der Harze, Fette und Öle mit einem halben Liter Aceton einen Tag lang gekocht, wobei Gelbfärbung des Acetons eintrat. Nach erfolgter Extraktion wurde der Kautschuk von der Acetonlösung durch Filtration getrennt und aufs neue mit einem halben Liter Aceton einen Tag lang extrahiert. Diese Operation wurde solange fortgesetzt, bis das Aceton farblos war und beim Abdestillieren keinen Rückstand mehr hinterließ. Der so von den

---

[1] J. Spiller: Jahresb. über d. Fortschr. d. Chem. 1865. p. 575 und W. A. Miller: Chem. Soc. J. (2) III, 273.

[2] Berl. Ber., *35*, 3261 (1902).

acetonlöslichen Bestandteilen gereinigte Kautschuk wurde in gleicher Weise noch einigemale mit verdünnter Kalilauge (4·4%) extrahiert und schließlich mit destilliertem Wasser so lange extraktiv gekocht, bis auch das Wasser beim Abdestillieren keinen Rückstand mehr gab. Nun wurde der Kautschuk über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator durch zirka 1 bis 1½ Monate getrocknet, bis er Gewichtskonstanz zeigte und die charakteristische Braunfärbung und Durchsichtigkeit des vollkommen trockenen Kautschuks angenommen hatte, wie sie Payen[1] und andere Kolloidforscher beschrieben.

Der so erhaltene Kautschuk ist außer in den bekannten Lösungsmitteln[2], wie Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl, geschmolzenem Naphthalin, diversen ätherischen und fetten Ölen und den trockenen Destillationsölen des Kautschuks noch leicht löslich in geschmolzenem Paraffin, in heißem Benzaldehyd und Chinolin. Die letzten zwei neuen Lösungsmittel gelten auch für den Rohpara. Filtriert man die Paraffinschmelze über dicht gedrückte Glaswolle im Warmwassertrichter, so erhält man ein bräunliches Filtrat, aus dem man nach dem Erstarren durch Lösen der Schmelze in Aceton, Abfiltrieren im sehr fein gelöcherten, warmen Goochtiegel und einigemaliger Wiederholung des Verfahrens den Kautschuk als fein verteilte weißliche Masse recht rein erhalten kann. Aus der Benzaldehydlösung fällt der Kautschuk mit Alkohol rein weiß aus; aus der warmen Chinolinlösung scheidet er sich beim Erkalten in elastischen strukturfreien Häutchen ab, welche sich zusammenkneten lassen und längere Zeit plastisch bleiben. Die gleiche Abscheidung erfolgt durch Äther. Vielleicht ließe sich diese Erscheinung in der Kautschukindustrie verwerten.

Nach mannigfachen Oxydationsversuchen mit verschieden konzentrierter Salpetersäure erwies sich die Oxydation mit roter rauchender Salpetersäure als die am wenigsten stürmisch vor sich gehende, Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure ist entschieden zu vermeiden. 5 *g* nach oben vorpräparierter, braungetrockneter, sehr fein geschnittener Parakautschuk wurde mit

---

[1] Compt. rend., XXXIV, 453.

[2] Bretthauer: Dingl. Journ. B. 88. 173.

37 cm^3 roter rauchender Salpetersäure successive übergossen und im Momente der Einwirkung in sehr kaltem Wasser gekühlt. Die Reaktion verläuft unter mächtiger Entwicklung roter Stickstoffdioxyddämpfe bei derartiger Kühlung langsam regressiv, bis sie zum Stillstand gelangt. Ist noch nicht vollständige klare Lösung eingetreten, so hilft man durch vorsichtiges Aufsetzen auf ein Wasserbad nach. Nun filtriert man von eventuellen Verunreinigungen über einen fein gelöcherten Goochtiegel, dessen Boden noch mit dichter Glaswolle bedeckt ist, direkt in zirka 2 *l* destilliertes Wasser, wobei sich schöne hellgelbe Flocken ausscheiden. Man läßt zirka zwei Stunden absitzen, dekantiert einigemale mit destilliertem Wasser und filtriert auf einem Nutschfilter durch Absaugen. Man wäscht mit kaltem Wasser nach, bis sich im Filtrat keine Salpetersäure mehr nachweisen läßt. Das goldgelbe Reaktionsprodukt wird im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Außer in den seinerzeit angegebenen Lösungsmitteln ist der Körper noch in Eisessig, Aceton und Chinolin löslich, woraus er mit Äther ausfällt. Wiederholt man das Lösen und Fällen öfters, so nimmt die Löslichkeit ab; schließlich bleibt eine rotbraune Substanz zurück, welche in Essigester vollkommen unlöslich ist. Dieselbe Erscheinung zeigt das Oxydationsprodukt nach langem Liegen — es dürften Polymerisationen eintreten. Solche Fälle von Löslichkeitsveränderungen sind bei Kolloiden nicht selten und wurden von C. O. Weber gerade bei Kautschukpräparaten[1] häufig beobachtet.

Alle Krystallisationsversuche sowohl der Säure selbst wie ihrer Salze und ihrer Derivate blieben auch nach sorgfältigster Reinigung erfolglos; die erhaltenen Präparate sind wie alle bisher aufgefundenen Umsetzungsprodukte des Kautschuks amorph und dienen daher ausschließlich der Konstitutionsaufklärung des Kolloids, als selbständige Individua losgelöst aus ihrem Zusammenhange mit dem Kautschuk besitzen sie wohl ihrer Unreinheit wegen wenig Bedeutung. Analogien begegnen wir ja häufig bei den Orientierungsarbeiten über hochmolekulare Körper, z. B. bei der Zellulose. Die Alkalisalze sind

[1] Berl. Ber. *33*, 779 (1900).

im trockenen Zustande granatrot, dasselbe gilt vom Strychninsalz — sie entsprechen der Formel $C_{10}H_{11}N_2O_6R$. Die Alkalisalze sind in Wasser, nicht aber in Aceton, Alkohol und Essigäther löslich, weshalb sie damit gefällt und für die Analyse gereinigt wurden.

Reduktionsversuche über das Salpetersäurereaktionsprodukt.

Meine Bemühungen, eine Reduktion in saurer Lösung mit Eisen, Zink oder Zinn durchzuführen, scheiterten und führten mich stets wieder zur Ausgangssäure zurück. Bloß die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure im Einschlußrohr zur Bestimmung der Nitrogruppen nach Limpricht gelang. Doch will ich darüber erst in einem späteren Abschnitt sprechen.

Anders verlief die Reduktion in alkalischer Lösung. 3 *g* vollkommen trockener Oxydationskörper wurde in eine Lösung von 2 *g* Natrium in 20 *g* Methylalkohol eingetragen und $1^1/_2$ Stunden am Wasserbade mit aufgesetztem Rückflußkühler erhitzt, wobei Braunfärbung des Produktes eintritt. Man erwärme ja nicht über eine schöne Hellbraunfärbung, da sonst Schwarzbraunfärbung eintritt und andere Endprodukte und Zersetzungskörper entstehen. Nun destilliert man ein Drittel des Methylalkohols ab, fügt solange destilliertes Wasser zu, bis das braune Reaktionsprodukt prachtvoll dunkelrot gelöst ist (sehr leicht in Wasser löslich) und neutralisiert vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung. Zur Abscheidung des gebildeten Natriumsulfates dampft man mittels Vakuumdestillation vorsichtig die ganze Lösung am Wasserbade zur Trockene, nimmt den Rückstand in heißem Methylalkohol auf und filtriert vom ausgeschiedenen Natriumsulfat. Nachdem man hierauf das Filtrat stark eingedampft hat, fällt man mit viel Äther den Reaktionskörper, welcher sich als braune Schmiere ausscheidet. Man bringt diese auf ein Nutschfilter, saugt gut ab, löst aufs neue in Methylalkohol und fällt wieder mit Äther. Dies wiederholt man einigemale zur Reinigung des Körpers und trocknet ihn dann über Schwefelsäure im Vakuum. Das schöne granatrote Pulver ist in Methylalkohol und Wasser löslich; die Ausbeute beträgt 60% vom Oxydationskörper. Nach Art des Rhodanquecksilbers (Pharaoschlangen) bläht es sich beim

Erhitzen am Platinblech auf und verbrennt ohne Rückstand. Bei 270° schmilzt das Pulver noch nicht. Bei der qualitativen Prüfung auf Stickstoff nach Lassaigne gibt der Körper erst nach langem Stehen die Blaufärbung.

Die durch diese Behandlung ursprünglich beabsichtigte Reduktion des Oxydationsproduktes fand nach den Analysen nicht statt. Es trat vielmehr eine alkalische Esterifikation der Säure ein, indem das Säuremolekül $[C_9H_{11}N_2O_4]—COOH$ den Körper $[C_9H_{11}N_2O_4]—CO—CH_3O$ nach der Gleichung:

$$C_9H_{11}N_2O_4—COOH+CH_3—OH= \\ =C_9H_{11}N_2O_4—CO—OCH_3+H_2O$$

bildete.

Wegen der stets im Kautschuk in geringer Menge vorhandenen Eiweißkörper ist das Salpetersäurereaktionsprodukt wie auch der hier entstandene Säuremethylester gewiß nicht völlig rein, woraus sich die Differenz aus den nachstehenden beiden Analysen erklärt, welche sich aus zwei verschieden oft gereinigten Partien ergaben.

0·182 *g* Substanz: 0·0935 *g* H_2O, 0·3183 *g* CO_2; 0·193 *g* Substanz: 14·2 *cm*³ N (19°, 758·5 *mm*).
0·1998 *g* Substanz: 0·0997 *g* H_2O, 0·357 *g* CO_2; 0·2032 *g* Substanz: 18·6 *cm*³ N (19·5°, 758·5 *mm*).

	Berechnet auf $[C_9H_{11}N_2O_4]—CO—CH_3O$	Gefunden I	Gefunden II
C..........	48·88	47·69	48·72
H	5·18	5·758	5·54
N	10·3	8·439	10·49

Mit wässeriger Natronlauge tritt beim Kochen Verseifung ein; bei weiterem Zusatz einer konzentrierten Mineralsäure fällt die ursprüngliche stickstoffhaltige Säure in gelben Flocken aus.

Acetylierung des Salpetersäurereaktionsproduktes.

3 *g* der gelben stickstoffhaltigen Säure wurden in 25 *cm*³ Essigsäureanhydrid gelöst und 3 Minuten lang am Rückfluß-

kühler erhitzt, bis schöne dunkelrote Färbung eintrat. Es ist darauf zu achten, die Flamme noch vor eintretender Braunfärbung zu entfernen. Man gießt hierauf die Lösung in ein Becherglas mit kaltem destillierten Wasser, welches man eventuell durch Eis kühlt. Nach längerem Stehen setzt sich das ursprünglich als Öl ausgeschiedene Acetylprodukt in Form eines Pflasters am Boden ab. Man dekantiert einigemale mit Eiswasser, gießt dieses endlich ab und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Der so erhaltene Körper besteht aus einem orangeroten Pulver, das in Alkohol und Aceton löslich und daraus mit Äther fällbar ist. Diese Eigenschaft benützt man zu seiner Reinigung; der Schmelzpunkt des gereinigten Produktes liegt bei 72°.

Bei der qualitativen Prüfung auf Stickstoff nach Lassaigne kommt die Stickstoffreaktion erst nach langem Stehen zum Vorschein, genau so, wie beim Säuremethylester. Nach den quantitativen Analysen dieses ebenfalls nicht vollkommen rein zu erhaltenden Körpers ist die stattgehabte Reaktion als eine Monoacetilierung der stickstoffhaltigen Carbonsäure anzusprechen; das Hydroxyl der Carboxylgruppe wurde gegen den Essigsäurerest ausgewechselt.

Von den angestellten Analysen führe ich wieder die mit der Berechnung am schlechtesten und am besten übereinstimmende an; sie wurden aus den aus Aceton gereinigten Proben erhalten:

0·201 *g* Substanz: 0·3737 *g* CO_2, 0·1042 *g* H_2O; 0·1998 *g* Substanz: 15·3 cm^3 N (20·5°, 763·0 *mm*).

0·1977 *g* Substanz: 0·3503 *g* CO_2, 0·0902 *g* H_2O; 0·1975 *g* Substanz: 16·0 cm^3 N (23°, 759·5 *mm*).

	Berechnet auf $[C_9H_{11}N_2O_4]CO—(CH_3—COO)$	Gefunden I.	Gefunden II.
C........	48·32	50·70	48·32
H........	4·69	5·76	5·06
N........	9·39	8·80	9·13

Bei der Verseifung erhält man wieder den Ausgangskörper in gelben Flocken.

Bestimmung der Nitrogruppen im Salpetersäurereaktionsprodukt.

Von der Ansicht ausgehend, daß der Stickstoff in der bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kautschuk enstandenen Verbindung in Form von Nitrogruppen vorhanden ist, unternahm ich eine Bestimmung der Nitrogruppen nach der Methode von H. Limpricht[1] mittels Zinnchlorür und Salzsäure und Rücktitration mit einer $^1/_{10}$-Normaljodlösung. Bei einer einhalbstündigen Reduktion der Säure im offenen Gefäß am Wasserbade erhielt ich keine befriedigenden Resultate; die Substanz wurde rotbraun, die Reduktion war jedoch keine vollständige. 0·2644 *g* stickstoffhaltige Säure ergab 0·0292 *g* NO_2, während man dafür 0·0950 *g* NO_2 berechnet.

Zur vollkommenen Reduktion der beiden im Salpetersäurereaktionsprodukt enthaltenen Nitrogruppen zu Amidogruppen und richtigen Resultaten gelangte ich erst, als ich die Substanz mit der Zinnchlorürlösung in ein Einschmelzrohr einschloß und durch 6 bis 8 Stunden in einer Wasserbadkanone einer Temperatur von 100° aussetzte. 0·2673 *g* Substanz ergab 0·0857 *g* NO_2, während man für diese Substanzmenge 0·096 *g* NO_2 berechnet. Das entstandene Amidoprodukt besteht aus einem dunkelbraunen Pulver. Mehrere Titrationen ergaben das gleiche Resultat. Daraus geht deutlich hervor, daß der Stickstoff im Körper $C_{10}H_{12}N_2O_6$ in Form zweier Nitrogruppen gebunden ist. In einer Reaktionsgleichung läßt sich der Vorgang in folgender Weise ausdrücken:

$$C_9H_{11}—COOH—(NO_2)_2 + 6\,SnCl_2 + 12\,HCl = \\ = C_9H_{11}—COOH—(NH_2)_2 + 6\,SnCl_4 + 4\,H_2O.$$

Aus dem Zusammenhange zwischen Kautschuk und Isopren, Isopren und Terpentinöl, Terpentinöl und Cuminsäure bin ich geneigt, die durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Kautschuk erhaltene stickstoffhaltige Säure als ein Derivat der Cuminsäure anzusehen, aus welcher sie sich ganz ungezwungen als eine Dinitrodihydro-Cuminsäure ableiten läßt. Ich möchte hier auch auf den genetischen Zusammenhang zwischen

[1] Berl. Ber. *11*, 35 u. Journ. pr. Ch. 78, 193.

dem Dipenten und unserer stickstoffhaltigen Säure hinweisen. Dipenten entsteht durch trockene Destillation des Kautschuks bei höherer Temperatur, unsere Säure auch bei der Einwirkung von Salpetersäure bei 96°. Vielleicht wird sich ein Zusammenhang zwischen der Dinitrosäure und dem Dipenten ergeben, wenn man letzteres mit Salpetersäure behandelt. Weitere Untersuchungen speziell darüber behalte ich mir vor. Außerdem ist es bereits bekannt, daß Dipenten mit konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorpentasulfid zu Cymol oxydiert wird.

C—COOH
HC CH
HC CH
C
|
C_3H_7

Cuminsäure.
(*p*-Isopropylbenzoësäure.)

C—CH_3
H_2C CH
H_2C CH_2
CH
|
C
CH_3 CH_2

Dipenten (?)

C—CH_3
HC CH
HC CH
C
|
C_3H_7

Cymol.
1, 4 Methylisopropylbenzol.

C—COOH
NO_2—C $C=H_2$
NO_2—C $C=H_2$
C
|
C_3H_7

5,6-Dinitro-2,3-dihydro-
Cuminsäure.

oder

C—COOH
NO_2—C $C=H_2$
$H_2=C$ C—NO_2
C
|
C_3H_7

3,6-Dinitro-2,5-dihydro-
Cuminsäure.

Über die Stellung der beiden Nitrogruppen läßt sich vorläufig noch nichts Bestimmtes behaupten. Nach Viktor Meyer[1] ist Stellung 2,6 unmöglich, in unserem Falle übrigens auch wegen der Vierwertigkeit des Kohlenstoffes, das Gleiche gilt von Stellung 3,5. Möglich ist daher bloß die Gruppierung 5,6 und 3,6, wie aus dem gegebenen Formelbild ersichtlich ist. Weiter bestimmend für die Annahme einer Dinitrodihydrocuminsäure dürften sein:

[1] Lehrb. v. Meyer-Jacobson, p. 543, Anm.

1. Die Molekulargewichtsbestimmungen 250 bis 261.[1]
2. Das Vorhandensein einer cyclischen Verbindung.
   α) Wegen des niederen Gehaltes an Wasserstoff.[2]
   β) Wegen der großen Wärmeentwicklung bei der Reaktion.[3]
3. Das Vorhandensein einer Carboxylgruppe.
   α) Aus der Titration und Salzbildung.[4]
   β) Aus dem Dinitrodihydrocuminsäuremethylester.
   γ) Aus dem Monoacetylprodukt.
4. Das sichere Fehlen einer weiteren Hydroxylgruppe.
   α) Aus dem Monoacetylprodukt.

Ist die gegenwärtige Ansicht, daß der Kautschuk $C_{10}H_{16}$ ein aliphatisches Terpen ist, richtig, dann bedeutet die Behandlung des Kautschuks mit Salpetersäure eine Aufspaltung des hochmolekularen Kolloidmoleküls und Überführung des aliphatischen Terpens in ein aromatisches. Ich gedenke meine Untersuchungen in jeder Richtung fortzusetzen.

---

[1] R. Ditmar: Berl. Ber. *35*, 1401 (1902).
[2] C. Harries: Berl. Ber. *35*, 3265 (1902).
[3] O. Weber: Berl. Ber. *35*, 1948 (1902).
[4] R. Ditmar: loc. cit.

Über die isomeren Pyrogalloläther

(II. Mitteilung)

von

J. Herzig und **J. Pollak.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1904.)

Wie aus unserer ersten Abhandlung[1] zu ersehen ist, haben wir uns die Darstellung und das Studium der isomeren Mono- und Dialkyläther des Pyrogallols zur Aufgabe gestellt. Die für die Darstellung dieser Körper maßgebenden Gesichtspunkte waren folgende. Nach den in vielen Fällen beobachteten Gesetzmäßigkeiten müßten die beiden Carbonsäuren des Pyrogallols, respektive deren Methylester bei der Behandlung mit Diazomethan folgende Ätherester liefern:

OH, OH, OH, $COOCH_3$ — Gallussäureester → OH, OCH_3, OH, $COOCH_3$ — I. → OCH_3, OCH_3, OH, $COOCH_3$ — II.

OH, OH, OH, $COOCH_3$ — Pyrogallocarbonsäureester → OCH_3, OH, OH, $COOCH_3$ — III. ↗ OCH_3, OH, OCH_3, $COOCH_3$ — IV.; ↘ OCH_3, OCH_3, OH, $COOCH_3$ — V.

[1] Monatshefte für Chemie, XXIII, 700 (1902).

wobei noch zu bemerken wäre, daß Formel V viel wahrscheinlicher war als IV. Von den diesen Estern entsprechenden Äthersäuren könnte man dann zu folgenden Pyrogalloläthern gelangen:

OH	OCH_3	OCH_3
OCH_3	OH	OCH_3
OH	OH	OH
VI.	VII.	VIII.

Aus der unwahrscheinlichen Verbindung IV wäre auch die Möglichkeit der Darstellung des zweiten Pyrogalloldimethyläthers (IX) gegeben.

OCH_3
OH
OCH_3
IX.

Letztere Substanz ist übrigens schon längst bekannt und gut studiert, da diese Konfiguration nach Untersuchungen von Will[1] und Ciamician[2] dem von A. W. Hofmann[3] aus dem Buchenholzteer und aus Pyrogallol dargestellten und genau studierten Dimethyläther des Pyrogallols zukommt. Von Hoffmann-La Roche[4] ist weiterhin in einer Patentschrift ein Monomethyläther beschrieben worden, dem von ihnen die Formel VII zuerkannt wird.

Die den Formelbildern I und II ensprechenden Äthersäuren haben wir bereits darstellen können und die Beweise für ihre Konstitution sind in der zitierten ersten Abhandlung enthalten. Leider haben sich diese Säuren zum Zwecke der Darstellung der entsprechenden Pyrogalloläther als nicht geeignet erwiesen. Sie können sehr hoch über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden, ohne Kohlensäure abzuspalten und sind sogar im Vakuum unzersetzt flüchtig. Nachdem auch Destillationsversuche mit

---

[1] Ber. XXI, 2020 (1888).
[2] Ber. XXVI, 786 (1893).
[3] Ber. XI, 333 (1878).
[4] Chemisches Centralblatt 1900. II, 459.

Kalk kein befriedigendes Resultat geliefert haben, mußte der Weg über diese in Bezug auf Stellung vollkommen festgelegten Substanzen verlassen werden und es blieben daher nur die von der Pyrogallocarbonsäure ableitbaren Verbindungen als Ausgangsmaterialien übrig. Von diesen ist der Ätherester der Formel III in der ersten Abhandlung bereits beschrieben und außerdem haben wir uns durch eine Publikation von Gräbe und Martz[1] bemüßigt gesehen, in einer kurzen vorläufigen Notiz[2] der von uns ausgeführten Darstellung des Diätheresters V zu gedenken. Diese Versuche sollen nun ausführlich mitgeteilt werden und bei der Wichtigkeit der beiden letzten Körper müssen wir auf ihr Entstehen und ihre Konstitution etwas genauer eingehen.

Wenn auch, wie schon erwähnt, die Entstehung des Ätheresters V aus dem Pyrogallocarbonsäureester sehr wahrscheinlich ist, so sind doch immerhin weitere Beweise für die Stellung der Methoxylgruppen sehr wünschenswert. Dieser Beweis wäre gegeben, wenn man beim Abbau desselben zu einem Pyrogalloldiäther 1·2 gelangen würde, der von dem Hofmann'schen Diäther 1·3 verschieden sein müßte. Wie im experimentellen Teile gezeigt werden soll, ist dies in der Tat der Fall und kann daher das Schema V als erwiesen betrachtet werden. Die Darstellung dieses Diätheresters läßt sich qualitativ und quantitativ sehr zufriedenstellend durchführen und auch der Abbau zum Pyrogalloldimethyläther gestaltet sich ziemlich glatt, insoferne als die Diäthersäure nahezu quantitativ Kohlensäure abspaltet und fast reinen Diäther liefert. Diese Diäthersäure läßt sich außerdem auch ganz leicht und in nicht schlechter Ausbeute mittels Alkali und Dimethylsulfat darstellen. Leider hat aber der Diäther von der Stellung 1·2 den sonstigen Erwartungen, die man zu hegen berechtigt war, nicht entsprochen, indem er sich als sehr widerstandsfähig erwies und gar keine Coerulignonreaktion lieferte. Auch in der Richtung der Bildung eines methoxylierten Chinons sind bis jetzt nur negative Resultate erhalten worden. Dies war insoferne sehr bedauerlich, als das Entstehen eines Coerulignons

---

[1] Ber., XXXVI, 215 (1903).

[2] Ber., XXXVI, 660 (1903).

(IX) aus dem neuen 1·2 Diäther theoretisch immerhin einige Bedeutung hätte, weil man dabei stereoisomere Verbindungen erwarten dürfte.

CH_3O OCH_3 CH_3O OCH_3

O = ⟨ ⟩ = ⟨ ⟩ = O

IX.

Nebenbei sei als ziemlich selbstverständlich hervorgehoben, daß durch die Stellung 1·3 im Hofmann'schen Diäther die Konstitution des gewöhnlichen Coerulignons (X) und des entsprechenden Hexaoxydiphenyls (XI) eindeutig bestimmt ist.

CH_3O OCH_3 HO OH

O = ⟨ ⟩ = ⟨ ⟩ = O HO⟨ ⟩ – ⟨ ⟩OH

CH_3O OCH_3 HO OH

X. XI.

In der Literatur findet man oft die Stellung gar nicht angegeben, ja es kommen auch bisweilen unrichtige Angaben vor, indem dem Hexaoxydiphenyl aus Coerulignon die Stellung XII zugeschrieben wird.[1]

OH OH OH OH

HO⟨ ⟩—⟨ ⟩OH

XII.

Den Monoätherester III und den entsprechenden Pyrogallolmonomethyläther betreffend konnte bisher ein direkter Beweis für die Ortsbestimmung nicht erbracht werden und wir müssen uns vorläufig mit dem Wahrscheinlichkeitsbeweis begnügen.

So einfach und quantitativ befriedigend sich die Darstellung des Pyrogallolmonomethyläthers aus der Monoäthersäure gestaltet, so kompliziert und wenig zufriedenstellend ist die Präparation dieser Monoäthersäure selbst. Dieselbe Schwierigkeit besteht auch, wenn man anstatt mit Diazomethan mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung arbeitet. Wendet man wenig Diazomethan oder Alkali und Dimethylsulfat an, so erhält

[1] Ber. XXXV, 2954 (1902).

man bedeutende Mengen unveränderten Pyrogallocarbonsäureesters, immer aber entsteht neben dem Monoätherester eine namhafte Menge des Diätheresters und die Trennung dieser beiden Verbindungen gestaltet sich sehr schwierig. Das experimentell nachgewiesene Entstehen beider Ätherester bei ungenügender Menge des Alkylierungsmittels ist a priori sehr unwahrscheinlich, da doch die Parastellung der einen Hydroxylgruppe den andern gegenüber so besonders bevorzugt erscheinen muß.

OH
OH
OH
COOH

Andrerseits verhält sich die Pyrogallocarbonsäure in Bezug auf die Bildung des Diätheresters genau so wie zu erwarten war. Wie schon erwähnt und im experimentellen Teil ausführlich nachgewiesen werden soll, entsteht bei Anwendung eines Überschusses an Diazomethan fast nur Diätherester, während die Gallussäure unter den gleichen Bedingungen nahezu nur Triätherester liefert. Die Behinderung der zum Carboxylrest orthoständigen Hydroxylgruppe ist eklatant erwiesen. Zwischen der Para- und Metastellung scheint aber kein wesentlicher Unterschied zu bestehen. Dies ist in unserem Falle um so merkwürdiger, als die metaständige Hydroxylgruppe außerdem durch die beiden orthoständigen Hydroxylreste sterisch behindert sein müßte.

Die vorläufig so schwierige Darstellung des Ausgangsmaterials ist umso bedauerlicher als der Monoäther, wie es scheint, sich besonders reaktionsfähig erweist. Wir müssen uns auch infolgedessen das Studium dieses Pyrogallolmonoäthers für den Moment vorbehalten, als es uns gelingen sollte, entweder eine bequeme Methode für die Darstellung der obgenannten Monoäthersäure oder des Pyrogallolmonoäthers selbst ausfindig zu machen.[1]

[1] Seither ist die Darstellung der beiden isomeren Monomethyläther aus dem Pyrogallol selbst in ziemlich guter Ausbeute gelungen. Hierüber soll in der nächsten Zeit ausführlich berichtet werden.



So weit übrigens die vorliegenden Angaben genügen, ist der neu dargestellte Pyrogallolmonomethyläther mit dem von Hoffmann-La Roche beschriebenen Körper nicht identisch, wie im experimentellen Teile noch genauer auseinandergesetzt werden soll.

I. Pyrogallolmonomethyläther.

$$C_6H_3\overset{1}{O}CH_3.\overset{2}{O}H.\overset{3}{O}H.$$

Die seinerzeit von uns beschriebene Darstellungsweise des Monomethylätherpyrogallocarbonsäuremethylesters eignet sich durchaus nicht zur Herstellung dieses Körpers im großen und ist auch die Ausbeute keineswegs befriedigend. Nachdem auch einige Versuche mit Kali und Dimethylsulfat keine besseren Resultate in der Ausbeute an diesem Körper, respektive der entsprechenden Äthersäure ergeben hatten, sind wir zur Behandlung mit Diazomethan zurückgekehrt und haben das nach der Abscheidung des unveränderten Pyrogallocarbonsäureesters resultierende Öl zum Behufe der Darstellung der Äthersäure direkt verseift. Das so erhaltene Gemisch der Äthersäuren haben wir durch Umkristallisieren aus Wasser, verdünntem Alkohol oder Benzol zu trennen versucht. Am besten gelingt noch die Trennung durch Umkristallisieren aus Wasser, aber auch hier haben wir viel weniger Monoäthersäure erhalten, als wir erwarten durften. Während nämlich der Methoxylzahl nach, im Gemisch gegen 50 % Monoäthersäure vorhanden sein mußte, konnten wir nur 20 % des Gemisches an reiner Säure erhalten.

Diese Substanz kristallisiert aus Wasser in Form weißer langer Nadeln, welche den konstanten Schmelzpunkt 204 bis 206° C. (unkorr.) zeigten.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

I. 0·2134 *g* Substanz gaben 0·4115 *g* Kohlensäure und 0·0850 *g* Wasser.
II. 0·1898 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2449 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)(OH)_2COOH$
	I	II	
C	52·59	—	52·17
H	4·42	—	4·34
CH_3O	—	17·04	16·84

Diese Säure konnte auch mit der Substanz identifiziert werden, welche bei der Verseifung des reinen von uns bereits beschriebenen Monoätheresters erhalten wird, so daß über den Zusammenhang beider Substanzen kein Zweifel bestehen kann.

Schon bei der Beobachtung des Schmelzpunktes der Säure konnte man eine deutliche Gasentwicklung bemerken. Wir haben den Versuch in größerem Maßstabe ausgeführt und konnten dabei eine sehr lebhafte Entwicklung von Kohlensäure konstatieren, welche nach etwa vierzig Minuten bei langsamem Erhitzen beendet war, wobei die Temperatur im Maximum auf 230° gesteigert wurde. Nach beendeter Reaktion konnte im Vakuum ein wasserhelles Öl abdestilliert werden, welches nach einiger Zeit in Form nadelförmiger Kristalle erstarrt war. Dieses Öl ging bei 15 bis 16 *mm* Druck fast vollkommen bei 146 bis 147° C. (unkorr.) über und das Destillat lieferte bei der Methoxylbestimmung folgende analytische Daten.

0·2048 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3553 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)_2(OCH_3)$
CH_3O	22·91	22·14

Die Menge des Destillates entspricht 75 % der theoretisch geforderten Ausbeute. Ein Teil des erstarrten Destillates wurde auf eine Tonplatte gestrichen und die so erhaltenen Kristalle zeigten nach dem Trocknen im Vakuum den Schmelzpunkt bei 37 bis 40° C. (unkorr.). Mit diesen Kristallen wurde die Methoxylbestimmung wiederholt.

0·2107 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3576 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)_2(OCH_3)$
CH_3O	22·42	22·14

Die Substanz löst sich in verdünntem Alkali mit rötlichbrauner Farbe auf, aber die Lösung dunkelt sehr rasch nach. Mit konzentriertem Alkali erhält man dunkelbraune bis

schwarze Lösungen. Mit Ferrichlorid liefert die Verbindung in sehr verdünnter Lösung eine violette Färbung, welche sich in kürzester Zeit verfärbt. Mit Ferrosulfat konnte eine Blaufärbung beobachtet werden.

Mit Chromsäuregemisch oder konzentriertem Ferrichlorid färbt sich der Körper intensiv violett und es scheidet sich alsbald ein dunkel schwarzvioletter Niederschlag aus. Ob derselbe kristallinisch oder amorph ist, ob er in die Reihe des Coerulignons gehört oder ein einfaches Chinon darstellt, konnte mit der geringen verfügbaren Menge nicht entschieden werden.

Ein sehr willkommenes Mittel zur Charakterisierung des Monoäthers bot das Acetylprodukt, welches sich aus Alkohol sehr gut umkristallisieren ließ und sich aus diesem Solvens in Form weißer Blättchen ausschied, welche den konstanten Schmelzpunkt 91 bis 93° C. (unkorr.) besaßen.

Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz lieferte folgende Daten:

0·2272 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2384 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_3O)_2(OCH_3)$
CH_3O	13·86	13·83

Das Acetylprodukt scheint nach vorläufigen Versuchen mit Chromsäuregemisch kein brauchbares Resultat zu liefern.

Hoffmann-La Roche u. Co.[1] beschreiben in einer Patentschrift eine Guajacolsulfosäure, der sie folgende Konstitution zuschreiben:

OH

HO_3S [Benzolring] OCH_3

Diese Säure liefert nun in der Kalischmelze einen bei 66 bis 67° schmelzenden Körper, welcher sich in wenig Alkali mit intensiv grüner Farbe löst, die ziemlich beständig ist und an

[1] L. c.

der Luft sich nur langsam (15 bis 30 Minuten) verändert und in braun übergeht. Der neue Körper ist nach ihrer Ansicht vermutlich Pyrogallolmonomethyläther ($OCH_3 . OH . OH$). Sollte diese Ansicht, zum Teil wenigstens, richtig sein, so liegt nach dem oben Gesagten jedenfalls der isomere Monoäther ($OH . OCH_3 . OH$) vor und es wird dann auch die beschriebene Guajacolsulfosäure eine entsprechende Stellung besitzen.

II. Pyrogalloldimethyläther.

$$C_6H_3 . \overset{1}{O}CH_3 . \overset{2}{O}CH_3 . \overset{3}{O}H.$$

Von **Otto Breyer.**

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Verbindung diente der Diäther der Pyrogallocarbonsäure. Bei der Konstitution der Pyrogallocarbonsäure war vorauszusehen, daß der Bildung des Triätheresters große Schwierigkeiten entgegentreten werden und es war daher bei der Einwirkung eines Überschusses von Diazomethan die Bildung des Diätheresters

OCH₃ / OCH₃ / OH / COO CH₃ (Benzolring mit OCH₃, OCH₃, OH und COO CH₃)

zu erwarten. Zur Prüfung dieser Voraussetzung ist die weitere Einwirkung von Diazomethan auf den Monoätherester folgendermaßen probiert worden.

5*g* desselben wurden in ätherischer Lösung mit einer Portion Diazomethan (aus 8*cm*³ Nitrosomethylurethan) behandelt. Nach dem Abdestilieren des Äthers wurde neuerdings die gleiche Menge Diazomethan hinzugefügt. Nach dem Abdunsten des Äthers schied sich ein in langen, schön ausgebildeten Prismen kristallisierender Körper aus, wobei gleichzeitig ein Öl auftrat. Die Kristalle wurden durch Absaugen und Waschen mit Wasser vom Öl getrennt, hierauf einige Mal aus gewöhnlichem Alkohol umkristallisiert. Der konstante Schmelzpunkt der Substanz lag bei 75 bis 78° C. (unkorr.).

Durch Behandeln mit alkoholischem Kali in der Kälte konnte das Öl in zwei Fraktionen zerlegt werden. In dem

kaliunlöslichen Teile wurde, wie später beschrieben, Triäthersäure gefunden. Der kalilösliche Teil, angesäuert und ausgeäthert, gab als Rückstand einen Körper vom Schmelzpunkte 75 bis 77° C. (unkorr.), ist also mit der oben erwähnten Verbindung identisch. Die hierauf vorgenommene Methoxylbestimmung dieser Substanz, welche im Vakuum bis zur Konstanz getrocknet wurde, ergab, daß der Diätherester der Pyrogallocarbonsäure vorlag.

0·2040 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·6892 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2(OH)COOCH_3$
CH_3O	44·62	43·86

Dieser Versuch wurde, wie erwähnt, mit 5 *g* Monomethylätherester vorgenommen, dabei ergaben die beiden Fraktionen, d. h. der sofort erhaltene sowie der durch Behandeln mit Kali dargestellte Diätherester zusammen 3·7 *g*.

Das kaliunlösliche Öl wurde mit alkoholischem Kali eine Stunde gekocht, angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand zeigte den Schmelzpunkt 88 bis 90° C. (unkorr.) Nach widerholtem Umkristallisieren aus Wasser blieb der Schmelzpunkt bei 97 bis 99° C. (unkorr.) konstant (Triäthersäure).[1] Die Menge der erhaltenen Triäthersäure war 0·8 *g*.

Durch diesen Versuch in extremis war die Richtigkeit der schon erwähnten Voraussetzung erwiesen und ich konnte nun darangehen, im größeren Maßstabe Diätherester direkt aus Pyrogallocarbonsäureester darzustellen. Dabei zeigte es sich, daß man die Ausbeute an Triätherester noch verringern kann, wenn man den Zusatz von Diazomethan sukzessive vornimmt und den gebildeten Diätherester aus dem Reaktionsgemische durch Behandeln mit Alkohol entfernt.

Hier möge der Versuch angeführt werden, der zum Vergleiche mit dem Monoätherester der Gallussäure ausgeführt wurde. Das Resultat war vollkommen den Voraussetzungen entsprechend, indem unter den gleichen Bedingungen bei der

---

[1] Will. Ber. XXI. 2024 (1888).

Pyrogallocarbonsäure hauptsächlich Diätherester, bei der Gallussäure hingegen der Hauptmenge nach Triätherester entsteht.

7 *g* Monomethyläther des Gallussäureesters wurden mit einer Portion Diazomethan (aus 7·5 *cm*³ Nitrosomethylurethan) in ätherischer Lösung behandelt. Nach dem Verlauf der Reaktion mit einer zweiten Portion Diazomethan wurde das überschüssige Diazomethan und der Äther abdestilliert und der Rückstand zum Kristallisieren gebracht. Der Schmelzpunkt der Kristalle lag nach dem Umkristallisieren aus 50 prozentigem Alkohol bei 80 bis 82° C. (unkorr.). Die Methoxylbestimmung der vakuumtrockenen Substanz ergab folgendes Resultat.

0·1951 *g* Substanz liefern nach Zeisel 0·8078 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_3COOCH_3$
CH_3O....	54·69	54·85

Aus diesem Ester wurde durch Verseifung die entsprechende Triäthersäure dargestellt. Dieselbe zeigte nach dem Umkristallisieren den konstanten Schmelzpunkt von 167 bis 169° C. (unkorr.).

0·2256 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·7527 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_3.COOH$
CH_3O......	44·06	43·86

Dimethylätherpyrogallocarbonsäuremethylester.

2, 3, 4-Trioxybenzol-3, 4-Dimethyläther-1-Carbonsäuremethylester.

17 *g* Pyrogallocarbonsäuremethylester wurden zweimal mit je aus 17 *cm*³ Nitrosomethylurethan dargestelltem Diazomethan behandelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand mit Alkohol angerührt und einige Zeit stehen gelassen. Die hiebei abgeschiedenen Kristalle zeigten den Schmelzpunkt bei 68 bis 71° C. (unkorr.). Die Laugen wurden abgedunstet

und nochmals mit einer Partie Diazomethan behandelt. Nunmehr schied sich etwas Triätherester ölig neben Diätherester ab. Die Trennung geschah hier ebenfalls durch Behandlung mit alkoholischem Kali in der Kälte. Der kaliunlösliche Teil wurde zu Triäthersäure verseift, während der kalilösliche Teil angesäuert und ausgeäthert Diätherester lieferte. Dieser rohe Diätherester wurde aus Alkohol bis zur vollkommenen Reinheit umkristallisiert (Schmelzpunkt 75 bis 78° C. unkorr.). Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz ergab folgendes Resultat.

I. 0·2051 *g* Substanz gaben 0·4248 *g* Kohlensäure und 0·0956 *g* Wasser.
II. 0·2125 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·7051 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2.OH.COOCH_3$
C	56·48	—	56·60
H	5·18	—	5·66
CH_3O	—	43·83	43·86

Bei dieser Art der Darstellung wurden aus den 17 *g* Ester 16·7 *g* analysenreinen Diätheresters erhalten und nur 0·5 *g* Triäthersäure. Ein zweiter Versuch ergab aus 45 *g* 43 *g* Diätherester.

Es sei auch ein Versuch erwähnt, der mit dem so erhaltenen Diätherester zum Behufe der Darstellung des Acetylderivates angestellt wurde.

2 *g* Diätherester wurden mit dem gleichen Gewichte Natriumacetat und 12 *g* Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde gekocht, hierauf das Gemisch in Wasser gegossen. Nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Alkohol zeigte die Verbindung den konstanten Schmelzpunkt von 62 bis 64° C. (unkorr.).

0·1989 *g* vakuumtrockene Substanz gaben nach Zeisel 0·5548 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2(OC_2H_3O).COOCH_3$
CH_3O	36·84	36·61

Es ist wohl klar, daß man zur Darstellung des Diätheresters ebenso gut von der Pyrogallocarbonsäure statt vom Ester derselben ausgehen kann, nur würde man eine entsprechend größere Menge Diazomethan anwenden müssen.

Es ist dies aber keineswegs ökonomisch, obwohl die Esterbildung mit Alkohol und Salzsäure bei der Pyrogallocarbonsäure quantitativ lange nicht so glatt verläuft, wie bei der Gallussäure.

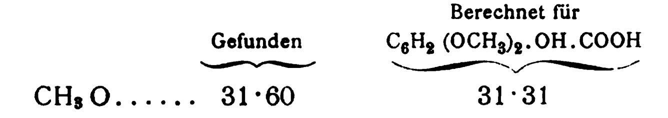
Dimethylätherpyrogallocarbonsäure.

2, 3, 4-Trioxybenzol-3, 4-Dimethyläther-1-Carbonsäure.

2 *g* Diätherester wurden mit zwei Molekülen Kalihydrat in 40 cm^3 Wasser einige Zeit gekocht, dann angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser zeigte die Verbindung den konstanten Schmelzpunkt bei 169 bis 172° C. (unkorr.). Der so erhaltene bei 100° getrocknete Körper gab bei der Methoxylbestimmung einen auf Dimethylpyrogallocarbonsäure stimmenden Wert.

0·2116 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·5063 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:



	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2.OH.COOH$
CH_3O......	31·60	31·31

Pyrogalloldimethyläther.

1, 2, 3-Trioxybenzol-1, 2-Dimethyläther.

Erhitzt man die oben erwähnte Dimethyläthersäure über ihren Schmelzpunkt bis etwa 200°, so kann eine lebhafte Gasentwicklung beobachtet werden, welche längere Zeit dauert, wobei sich jedoch die entstandene Flüssigkeit schwärzt. Die Gasentwicklung wird nach zwei bis drei Stunden sehr schwach und es destilliert dann im Vakuum der gebildete Diäther wasserhell über. Es bleibt aber immer ein ziemlich bedeutender Rückstand, etwa die Hälfte, in der Retorte zurück, welcher neuerdings erhitzt Kohlensäure und Diäther liefert. Durch ein- oder zweimalige Wiederholung kann man die ganze Menge Diäthersäure in Diäther umwandeln, wobei nur eine geringe

Menge einer braunen Masse nicht überdestilliert. Die Ausbeute an Destillat ist nahezu quantitativ und geht dasselbe im Vakuum innerhalb eines Grades (122 bis 123° C. unkorr.) bei 17 *mm* vollkommen über. Das so gewonnene Produkt liefert bei der Analyse die theoretisch geforderten Zahlen.

I. 0·1595 *g* Substanz gaben 0·3635 *g* Kohlensäure und 0·0925 *g* Wasser.
II. 0·1926 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·5830 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2OH$
	I	II	
C	62·15	—	62·33
H	6·44	—	6·49
CH_3O...	—	39·98	40·25

A. W. Hofmann[1] hatte den Siedepunkt des von ihm untersuchten Pyrogalloldimethyläthers bei gewöhnlichem Druck bei 253° gefunden, der vorliegende Äther siedet unter den gleichen Verhältnissen bei 233 bis 235°. Hiebei ist zu bemerken, daß die bei gewöhnlichem Druck destillierte Verbindung mit der Zeit einen gelblichen Stich bekommt, während die im Vakuum destillierte Flüssigkeit auch nach Wochen rein weiß bleibt.

Rosauer[2], der den reinen Hofmann'schen Äther in der Hand gehabt hat, fand den Siedepunkt desselben im Vakuum (14 *mm*) bei 140 bis 141° C. (unkorr.). Der neue Dimethyläther ließ sich auch durch eine Kältemischung nicht zum Erstarren bringen, während Hofmann Kristalle beobachtete, deren Schmelzpunkt bei 52° lag. Auch Rosauer konnte den symmetrischen Pyrogalloldimethyläther leicht in Form von Kristallen erhalten, deren Schmelzpunkt er bei 49° fand.

Einen großen Unterschied zeigen die beiden Diäther auch im Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln. Während nämlich der Hofmann'sche Diäther beim Behandeln mit Ferrichlorid oder Chromsäuremischung in Coerulignon übergeht, wird der neue

---

[1] Ber. XII, 1373 (1879).

[2] Monatshefte für Chemie, XIX, 561 (1898).

Dimethyläther durch Oxydationsmittel nur schmutzigbraun gefärbt und liefert hiebei kein coerulignonähnliches Produkt.

Außer dieser negativen Reaktion sind nun verschiedene Versuche angestellt worden, um den Dimethyläther zu charakterisiren und zugleich seine Isomerie deutlicher erscheinen zu lassen. Vor allem wurde der Benzoylpyrogalloldimethyläther dargestellt. 1 *g* des Dimethyläthers mit 40 cm^3 Kalilauge (spezifisches Gewicht 1·13) und 5 *g* Benzoylchlorid geschüttelt, reagierte unter lebhafter Wärmeentwicklung, wobei sich alsbald ein fester Körper ausschied. Die nach dem Absaugen desselben verbleibende Lösung zeigte noch alkalische Reaktion und wurde deshalb neuerlich mit 2 *g* Benzoylchlorid geschüttelt. Das Filtrat der sich jetzt abscheidenden zweiten Partie war ursprünglich alkalisch, zeigte jedoch sehr bald sauere Reaktion und die jetzt ausgeschiedene Masse enthielt bedeutende Mengen Benzoesäure. Die beiden ersten Portionen wurden aus Petroläther umkristallisiert, wobei sich das Benzoylprodukt in langen farblosen Nadeln abschied, deren Schmelzpunkt bei 55 bis 57° C. (unkorr.) lag. Die Schmelzpunkte der beiden Benzoyldimethyläther zeigen also, da das Benzoylprodukt des Hofmann'schen Äthers bei 118° C.[1] schmilzt, einen großen Unterschied.

0·2053 *g* vakuumtrockene Substanz gab nach Zeisel 0·3774 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2O.COC_6H_5$
CH_3O	24·28	24·03

Mit Rücksicht auf diese große Differenz lag die Möglichkeit vor, daß bei der Angabe des Schmelzpunktes von Hofmann eventuell ein Schreib- oder Druckfehler vorliegen könnte. Da dieses Derivat seither von keinem anderen Forscher dargestellt wurde und anderseits der Hofmann'sche Äther jetzt sehr leicht zugänglich ist, unternahm ich es denselben neuerlich zu benzoylieren, um so den Schmelzpunkt der Benzoylverbindung zu kontrollieren. Für die Überlassung einer kleinen Partie des

[1] L. c.

besagten Äthers statte ich hiemit dem Vereine für chemische Industrie in Frankfurt am Main meinen besten Dank ab. Der Schmelzpunkt dieses Äthers lag bei 51 bis 54° C. (unkorr.). Das nach Schotten-Baumann aus demselben hergestellte Produkt zeigte ein außerordentliches Kristallisationsvermögen und konnte sowohl aus Petroläther als auch aus Alkohol in schönen großen Nadeln erhalten werden. Es zeigte, genau den Angaben entsprechend, einen konstanten Schmelzpunkt bei 118° C. (unkorr.) und ergab die Metoxylbestimmung der vakuumtrockenen Substanz die theoretisch geforderte Zahl.

0·2097 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3843 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2O.COC_6H_5$
CH_3O	24·20	24·03

Aus dem reinen Benzoylprodukt des neuen Dimethyläthers wurde derselbe durch Verseifung wieder gewonnen. Der Siedepunkt lag jetzt bei gewöhnlichem Druck bei 233 bis 234° C. (unkorr.), während er im Vakuum (17 *mm* Druck) bei 124 bis 125° C. (unkorr.) beobachtet werden konnte. Die Coerulignonreaktion war auch jetzt negativ und konnten auch diesmal selbst in der Kältemischung keine Kristalle beobachtet werden.

Ein anderer Versuch mit dem neuen Äther bezweckte seine Überführung in den Pyrogalloltrimethyläther. 1 *g* des Dimethyläthers wurde in wenig Methylalkohol gelöst, dann 1 *g* Ätzkali in wässeriger Lösung hinzugefügt, hierauf mit 15 *g* Jodmethyl am Rückflußkühler bis zur neutralen Reaktion erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols wurde das Gemisch mit alkoholischem Kali behandelt und hierauf ausgeäthert. Beim Umkristallisieren aus Alkohol lieferte der Ätherrückstand eine Verbindung vom konstanten Schmelzpunkte von 45° C. (unkorr.), während Will[1] für den Trimethyläther der Pyrogallussäure 47° angibt.

[1] Ber. XXI, 667 (1888).

0·1905 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·7924 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_3$
CH_3O	54·94	55·35

Ein weiterer Versuch galt der Darstellung des Pikrates. Zu diesem Zwecke wurde der Äther in wenig 50prozentigem Alkohol gelöst und mit einer heiß gesättigten Lösung von Pikrinsäure in demselben Lösungsmittel vermischt. Beim Verdampfen des Alkohols in gelinder Wärme trat eine Trübung ein und beim Erkalten schied sich dann das Pikrat in langen gelben Nadeln ab, welche abgesaugt, mit wenig verdünntem Alkohol nachgewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt der Nadeln lag bei 65 bis 70° C. (unkorr.). Beim Umkristallisieren zersetzten sich dieselben und zeigten die ausgeschiedenen Krystalle nahezu den Schmelzpunkt der Pikrinsäure.

v. Goedicke[1], dessen Vorschriften genau befolgt wurden, hat das Pikrat des Hofmann'schen Äthers dargestellt. Er gibt einen Schmelzpunkt von 53° an, doch ist aus der ganzen Arbeit nicht zu ersehen, ob dieses und die anderen dargestellten Pikrate das Umkristallisieren ohne Zersetzung vertragen. Generell wird angegeben, daß die Verbindungen der Pikrinsäure mit den Phenolen und Ketonen schon bei 100° oder im Exsiccator über Schwefelsäure sich zersetzen.

Meine nächste Aufgabe war nun eine billigere und raschere Methode zur Darstellung der Diäthersäure auszuarbeiten. Gräbe und Martz[2] haben nun gezeigt, daß die Einwirkung von Dimethylsulfat bei der Gallussäure ganz ähnlich verläuft, wie die des Diazomethans und es hat sich infolgedessen auch hier die Anwendung des Dimethylsulfats am besten empfohlen. Vorläufige Versuche zeigten, daß man zur Darstellung einer Diäthersäure einen größeren Überschuß von Kali und Dimethylsulfat wird anwenden müssen. Andrerseits war unter diesen

[1] Ber. XXVI, 3045 (1893).

[2] Ber. XXXVI, 215 (1903).

Bedingungen die Bildung namhafter Mengen Triäthersäure nicht zu umgehen.

5 *g* Pyrogallocarbonsäure, in wenig Alkohol gelöst, wurden mit einer wässerigen Lösung von 4 Molekülen Kalihydrat und hierauf mit vier Molekülen Dimethylsulfat versetzt und gut geschüttelt. Nach vollendeter Reaktion ließ ich neuerlich vier Moleküle Kalihydrat und Dimethylsulfat einwirken und kochte endlich das Gemisch eine Stunde am Rückflußkühler. Beim Inswassergießen des erkalteten Reaktionsproduktes schied sich ein Öl aus, welches mit Äther aufgenommen wurde. Der beim Schütteln der ätherischen Lösung mit kalter wässeriger Lauge verbleibende unlösliche Anteil erwies sich als Triätherester, indem er beim Verseifen eine Säure vom Schmelzpunkte 97 bis 99° C. (unkorr.), also Triäthersäure lieferte. Der kalilösliche Teil gab beim Ansäuern und Ausäthern einen öligen Rückstand. Derselbe wurde mit verdünnter, wässeriger Lauge gekocht, angesäuert und ausgeäthert. Die aus dem Äther erhaltene Substanz konnte aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkristallisiert werden und schied sich dabei in schönen langen Nadeln ab, die den Schmelzpunkt von 167 bis 170° C. (unkorr.) zeigten, folglich Diäthersäure waren. Die Ausbeute an Dimethylpyrogallocarbonsäure betrug etwa 40% der theoretischen. Ein etwas besseres Resultat (50%) läßt sich erzielen, wenn zweimal nur je drei Moleküle Kali und Dimethylsulfat angewendet werden und jedesmal nach vollendeter Reaktion eine halbe Stunde gekocht wird. Die so gewonnene Substanz gab bei 100° getrocknet eine mit der Theorie übereinstimmende Methoxylzahl.

0·1980 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4709 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2.(OH).COOH$
CH_3O	31·41	31·31

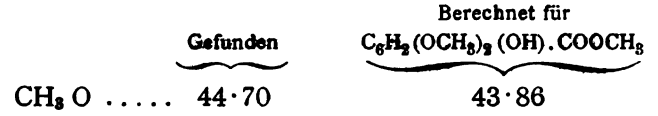
Verringert man den Zusatz von Kali und Dimethylsulfat noch mehr, so bildet sich bereits in namhafter Menge die Monoäthersäure, welche von der Diäthersäure schwer zu trennen ist.

Zum Schluß möchte ich noch einen Versuch erwähnen, der zur besseren Charakterisierung der Dimethyläthergallussäure von Herzig und Pollak[1] dienen sollte. Diese Säure soll bekanntlich mit der Syringasäure stellungsisomer sein und da die Schmelzpunkte beider Substanzen keine große Differenz zeigten, wurde auch der Ester dargestellt, um ihn mit dem Ester der Syringasäure vergleichen zu können.

5·5 *g* der Dimethyläthergallussäure wurden mit 50 cm^3 Methylalkohol versetzt und hierauf die Lösung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach einstündigem Kochen wurde neuerlich mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, dann im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Äther und Wasser aufgenommen. Die ätherische Lösung gab nach dem Waschen mit Kaliumbicarbonat, beim Abdestillieren einen kristallinischen Rückstand, der wiederholt aus Alkohol umkristallisiert den konstanten Schmelzpunkt von 81 bis 83° C. (unkorr.) zeigte. Die Methoxylbestimmung der vakuumtrockenen Substanz stimmte auf die Formel des Dimethyläthergallussäuremethylesters.

0·2081 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·6975 *g* Jodsilber.

in 100 Teilen:



	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_2(OH).COOCH_3$
CH_3O	44·70	43·86

Der Versuch hatte nicht den gewünschten Erfolg, da der Schmelzpunkt des Methylesters der Syringasäure nach Körner bei 83·5° liegt. Übrigens ist sehr bald nachdem der Ester erhalten wurde, durch die Publikation von Graebe und Martz[2] bekannt geworden, daß auch Körner diesen isomeren Ester dargestellt, aber nicht beschrieben hat.

Immerhin soll aber noch bemerkt werden, daß der reine analysierte Ester beim Verseifen die Diäthersäure vom Schmelzpunkte 189 bis 192° C. liefert, während Syringasäure bei 202° C. schmilzt.

---

1 Monatshefte für Chemie. XXIII, 704 (1902).

2 Ber. XXXVI, 215 (1903).

Über Diäthylanthranilsäure

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1904.)

In Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Acidimetrie von Aminosäuren[1] einerseits und über die Darstellung von Betainen[2] anderseits habe ich schon seit einiger Zeit Versuche über die Alkylierung der Anthranilsäure ausgeführt.

Durch die eben erfolgte Publikation der schönen Arbeit von Willstätter und Kahn[3] ist die Weiterführung meiner einschlägigen Experimente gegenstandslos geworden. Es sollen daher im folgenden nur einige Beobachtungen mitgeteilt werden, welche die Angaben Willstätters und Kahns zu ergänzen geeignet sind.

Michael und Wing[4] haben im Jahre 1885 die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß Jodmethyl und Jodäthyl in verschiedener Weise auf p-Aminobenzoesäure einwirken, indem im ersteren Falle das Betain, im Falle der Verwendung des höher molekularen Jodalkyls dagegen der isomere Diäthylaminobenzoesäureäthylester entsteht. Bei der Ausführung der gleichen Reaktion mit Anthranilsäure und Jodäthyl konnte ich nun durchaus keine Bildung von Ester konstatieren, vielmehr wurde als Endprodukt der Operation — welche in üblicher

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 913 (1900); *23*, 942 (1902).

[2] Monatshefte für Chemie, *24*, 195 (1903).

[3] Berl. Ber., *37*, 401 (1904).

[4] Amer. *7*, 195 (1885).

Weise unter variierten Versuchsbedingungen, in der Kälte oder in der Wärme, mit Soda oder Ätzkali immer mit gleichem Erfolge ausgeführt wurde — ein bei 160° unter Zersetzung schmelzendes Jodhydrat erhalten, welches vorerst, in Analogie mit den Resultaten von Grieß,[1] Michael-Wing[2] und Lauth[3] als Salz des Triäthylanthranilsäurebetains angesehen, und dementsprechend in üblicher Weise mittels überschüssigen Silberoxyds in Freiheit gesetzt wurde.

Es wurden so glänzende Krystalle erhalten, welche in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht, in Äther und Benzol schwerer löslich sind. Besonders schöne Krystalle werden beim Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid erhalten (siehe weiter unten).

Die Substanz schmilzt nicht ganz scharf bei 120 bis 121°.

Die Äthylimidbestimmung nach J. Herzig und Hans Meyer lieferte wider Erwarten einen viel zu niedrigen Wert der dagegen dem für eine bloß zweifach äthylierte Säure berechneten entsprach:

I. 0·2038 *g* lieferten 0·4693 *g* Jodsilber,
II. 0·312 *g* lieferten 0·749 *g* Jodsilber,
III. 0·2502 *g* lieferten 0·5801 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Im Mittel	Berechnet für $C_6H_4(N(C_2H_5)_2)COOH$
C_2H_5	28·4	29·6	29·2	29·1	30·0

Eine Elementaranalyse bestätigte denn auch das Resultat der Gruppenbestimmung:

0·1395 *g* gaben 0·3501 *g* CO_2 und 0·0936 g H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
C	68·5	68·4
H	7·5	7·8

[1] Berl. Ber. *6*, 585 (1873).

[2] Amer. *7*, 195 (1885).

[3] Bull (3) *9*, 969 (1893).

Infolge dieses Befundes wurde die Überprüfung der Lauthschen Angaben in Angriff genommen; inzwischen erschien nun die zitierte Arbeit von Willstätter und Kahn, in der in erschöpfender Weise gezeigt wurde, »daß Lauth überhaupt nicht die trimethylierte Anthranilsäure in Händen gehabt hat; die von ihm angewandte Grieß'sche Methode der Alkylierung führt speziell in der Orthoreihe gar nicht zur quaternären Verbindung. Lauths Betainjodhydrat ist in Wirklichkeit das jodwasserstoffsaure Salz der Dimethylanthranilsäure«. Daß sich der französische Forscher einer irrtümlichen Ansicht über die Natur seines Reaktionsproduktes — welches er nicht analysiert hat — hingab, ist übrigens begreiflich, denn auch die diäthylierte Substanz zeigt ein ganz eigentümliches Verhalten.

Vor allen Dingen reagiert sie gegen Kaliumhydroxyd und Phenolphtalein neutral.[1]

0·738 *g* in wässerigalkoholischer Lösung mit 0·2 cm^3 $^1/_{10}$ normaler Kalilauge versetzt, färbten den Indikator bleibend rot.

Dementsprechend ist der Körper auch keiner Salzbildung mit Basen fähig.

Weiter ist auffallend, daß dieses Derivat mit Jodjodwasserstoffsäure ein (in schwarzvioletten Kryställchen ausfallendes) Perjodid bildet. Im Gegensatz hiezu bildet die p-Dimethylaminobenzoesäure kein derartiges Additionsprodukt und wird sogar auf Grund dieses Verhaltens von dem zugehörigen Betain durch Fällung des letzteren mittels Jodlösung getrennt.

Ferner ist die Diäthylanthranilsäure gegen kochendes Essigsäureanhydrid indifferent. Nach mehrstündigem Erhitzen mit der fünffachen Menge Anhydrid krystallisierte die unveränderte Säure beim Erkalten wieder aus. Andere schwache Säuren (Jodosobenzoesäure, p-Dimethylaminobenzoesäure) geben bekanntlich[2] bei gleicher Behandlung gemischte Anhydride der Formel $R.COO—OCCH_3$.

---

[1] Nach Willstätter und Kahn reagiert die Dimethylanthranilsäure gegen Lakmus schwach sauer. Wie ich schon betont habe (Monatshefte für Chemie *21*, 923 Anm.) ist aber Lakmus kein brauchbarer Indikator für Aminosäuren. Vgl. Schiff, Ann. *310*, 32 (1899).

[2] V. Meyer und Askenasy, Ber. *26*, 1365 (1893).

Daß die Dimethylanthranilsäure durch Alkohol und Mineralsäuren nur sehr geringe Mengen Ester liefert, haben Willstätter und Kahn bereits hervorgehoben. Gleiches gilt auch von der homologen Säure.

Von Thionylchlorid dagegen wird der Körper wie ein Betain[1] vollkommen aufgespalten und durch folgenden Alkoholzusatz quantitativ in das Chlorhydrat des Esters verwandelt.

Ohne Analogie ist ferner das Verhalten des Jodhydrates (und des bei 172° unter Zersetzung schmelzenden Chlorhydrates) gegen Kalilauge, denn dabei wird nicht das Salz der halogenfreien Säure, sondern ein Körper der Formel

$$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup N \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagup J \\ \diagup C_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{array} \\ \diagdown COOK \end{array}$$

gebildet und erst überschüssiges Silberoxyd zerlegt das mineralsaure Salz.[2] Der Ester dagegen wird schon durch verdünnte Sodalösung aus seinem Chlorhydrate in Freiheit gesetzt.

Man wird somit berechtigt sein, die Dialkylanthranilsäuren als Pseudobetaine zu bezeichnen.

---

[1] Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsbest. organischer Verbindungen, Springer, 1903, p. 573; Kirpal, Monatshefte für Chemie, *22*, 373 (1901). — In ähnlicher Weise wird Cumalinsäure durch Thionylchlorid in das Chlorid der Formylglutakonsäure übergeführt.

[2] Die Angabe von Lauth, daß das freie »Betain« Kohlensäure anziehe, ließe sich durch die Verwendung eines ungenügend von Kalilauge befreiten Silberoxyds bei der Darstellung des ersteren erklären.

Über isomere Ester von *o*-Aldehydsäuren

von

Dr. Hans Meyer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1904.)

In einer vor zwei Jahren veröffentlichten Mitteilung über Säurechloridbildungen mittels Thionylchlorid[1] habe ich an mehreren Beispielen gezeigt, daß diese Methode die zweckmäßigste zur Darstellung gewisser Derivate von Aldehydsäuren sei.

So konnte auf diese Art reines Opiansäurechlorid gewonnen werden, dessen Isolierung auf anderem Wege nicht gelungen ist.[2] Es bot sich hiedurch die Möglichkeit, den »wahren Ester« dieser Säure mühelos und in vorzüglicher Reinheit darzustellen.

Auch der kurz vorher von Zink[3] zuerst beschriebene Methylester der Naphtalaldehydsäure läßt sich mittels Thionylchlorid erhalten.

Während somit die Säurechloridmethode bei den genannten Substanzen zu bereits auch auf anderem Wege erhaltenen Estern führt, ergaben Vorversuche mit Phtalaldehydsäure und Benzoylbenzoesäure Produkte, welche mit den bekannten Derivaten dieser, der Pseudomerie fähigen, Säuren nicht identifiziert werden konnten. Die schon damals ausgesprochene

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 782 (1901).

[2] Prinz. J. pr. (2), *24*, 371 (1881). — Liebermann, Ber. *19*, 2287 (1886). — Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *13*, 252, 702 (1892).

[3] Monatshefte für Chemie, *22*, 987 (1901).

Vermutung, daß hier die theoretisch vorauszusehenden isomeren Ester vorlägen, hat sich bestätigt, und weitere Untersuchungen haben zu dem Schlusse gedrängt, daß sich die Darstellung beider möglicher Esterformen, welche bisher bei Aldehydsäuren in einigen Fällen,[1] dagegen nur bei einer Ketonsäure (und auch hier nur mittels $SOCl_2$)[2] geglückt ist, ganz allgemein realisieren lassen wird.

Im folgenden sind zunächst einige Beobachtungen über Aldehydsäuren mitgeteilt, während die sich anschließende Abhandlung Angaben über die Ester der Benzoylbenzoësäure enthält.

Ester der Mukobromsäure.

Bis vor wenigen Monaten galt die Darstellung von isomeren Estern aliphatischer γ-Aldehydsäuren für unausführbar.[3] In einer neuerdings erschienenen Dissertation macht nun Adolf Stadler[4] Mitteilung von Versuchen, welche die Existenz normaler Ester der Mukobrom- und Mukochlorsäure wahrscheinlich machen und die Pseudoester der Phenoxymukobrom-(chlor-) säure kennen lehren.

Ich habe mich auf die Untersuchung der leicht zugänglichen Mukobromsäure beschränkt und ohne Schwierigkeiten den gesuchten Körper erhalten.

Reine Mukobromsäure vom Schmelzpunkte 125° wurde in üblicher Weise bei 40 bis 50° mit überschüssigem Thionylchlorid digeriert. Nach vollständiger Lösung der Substanz wurde das überschüssige Schwefligsäurechlorid im Vakuum abgedunstet und der zurückbleibende Syrup eine Stunde lang mit Methylalkohol gelinde erwärmt. Nunmehr wurde Chloroform zugefügt und die Lösung auf Kristallsoda gegossen, mit

---

[1] Literaturzusammenstellung bei Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *24*, 790 (1903).

[2] Goldschmiedt und Lipschitz, Ber. *36*, 4034 (1903).

[3] Bistrzycki und Herbst, Ber. *34*, 1021 (1901). — Wegscheider a. a. O.

[4] Zur Pseudomerie der aliphatischen γ-Aldehydokarbonsäuren, Inaug. Diss. Berlin, 1903.



Wasser verdünnt und die Chloroformlösung im Scheidetrichter abgetrennt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verblieb ein farbloser Syrup, der acht Tage lang einer strengen Winterkälte ausgesetzt blieb. Nach dieser Zeit war etwa ein Drittel der Flüssigkeit zu einem harten, kugelig strahligen Kristallkuchen erstarrt. Die feste Masse wurde abgetrennt, auf Ton gestrichen und aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert. Der Körper erwies sich als reiner Pseudoester:

$$\begin{array}{l} Br-C-C-OCH_3 \\ \quad\;\; \| \quad \rangle O \\ Br-C-CO \end{array}$$

wie durch Vergleich mit einem nach Simonis[1] dargestellten Präparate festgestellt werden konnte.[2] Dieser Ester läßt sich bei Atmosphärendruck unzersetzt destillieren. Der unkorrigierte Siedepunkt liegt bei 249 bis 251°. Das Destillat erstarrt schon im Kühlrohre zu einer harten weißen Kristallmasse.

Ein Versuch, nach Hill[3] durch $^1/_2$-stündiges Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Methylalkohol ein Oxim darzustellen, verlief resultatlos. Auch nach längerem Kochen wurde nur unveränderter Ester zurückgewonnen.

Das von dem Pseudoester abgetrennte Öl schied beim Stehen in der Kältemischung auch nach dem Impfen nichts mehr aus. Es wurde der Destillation unterworfen und ging als farblose Flüssigkeit bei 230 bis 234° über.

Das Destillat wurde mit einem Kriställchen Pseudoester versetzt und neun Wochen lang in der Kälte stehen gelassen. Es trat keine merkliche Abscheidung von Pseudoester ein. Eine Methoxylbestimmung der nochmals (zur Entfernung von Spuren Methylalkohol) im Wasserstoffstrom bei 80° im Vakuum getrockneten Substanz lieferte die für den Ester berechnete Zahl.

0·224 *g* gaben 0·201 *g* Jodsilber.

---

[1] Ber. *34*, 517 (1901).

[2] Der Schmelzpunkt dieser Substanz ist nicht sehr scharf und wird durch minimale Verunreinigungen stark beeinflußt.

[3] Am. *16*, 301 (1894).

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	11·4	11·8

Die Substanz ist sonach als wahrer Mukobromsäuremethylester:

$$
\begin{array}{l}
Br-C-COH \\
\quad\ \ \| \\
Br-C-COOCH_3
\end{array}
$$

anzusprechen. Isomerie nach dem Typus der Fumar- und Maleïnsäure erscheint ausgeschlossen, da nach meinen Beobachtungen[1] derartige Umlagerungen durch Thionylchlorid nicht bewirkt werden.

Stadler hat aus mukobromsaurem Silber mit Jodmethyl bei Zimmertemperatur ein in Wasser lösliches gelbes Öl erhalten, das er aber nicht als solches analysieren konnte, da es sich bereits nach 24 Stunden vollständig in Pseudoester verwandelt hatte.

Wie erwähnt, ist das mit $SOCl_2$ erhaltene Produkt viel stabiler, es konnte sogar eine Isomerisation vorläufig überhaupt nicht mit Sicherheit konstatiert werden. Der flüssige Ester löst sich im Gegensatze zum festen leicht in Wasser auf und kann daraus durch Äther oder Chloroform extrahiert wurden. Das so erhaltene Öl schied zweimal unter fünf Versuchen Kristalle von Pseudoester aus. Der Ester besitzt einen schwachen, angenehmen Geruch, doch reizt sein Dampf, wie der des Isomeren, die Schleimhäute aufs heftigste.

Ester der Phtalaldehydsäure.

Konstatin Stabil hat in seiner im Jahre 1894 veröffentlichten Dissertation: »Recherches sur l'acide orthoaldehydophtalique, Genève, Taponnier« einige Angaben über die Methyl- und Äthylester der Phtalaldehydsäure gemacht.[2]

---

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 421 (1901).

[2] Von dem Inhalte dieser Dissertation konnte ich erst nach Erscheinen der Publikation Wegscheiders (Monatshefte für Chemie, *24*, 790 [1903]) Kenntnis erhalten. Es wäre dringend zu wünschen, daß über derartige Publikationen, von deren Existenz die überwiegende Mehrzahl der Fachgenossen keine Nachricht erlangt, mindestens kurze Referate in den Fachzeitschriften gegeben würden.

Er erhielt den Methylester aus phtalaldehydsaurem Silber und Jodmethyl bei 130 bis 140° als unkristallisierbaren dunkelgefärbten Syrup von unangenehmem Geruche (nach faulen Fischen).

Der in gleicher Weise erhaltene Äthylester zeigte ähnliche Eigenschaften, nur schwächeren Geruch. Dieser Ester war wenig beständig und lagerte sich spontan in den schon bekannten Ester vom Siedepunkte 66° um. Stabil erklärt seine Produkte auf Grund ihrer Unfähigkeit, mit Aldehydreagentien (Hydroxylamin, Phenylhydrazin) in normaler Weise zu reagieren, für Derivate der Laktonform:

H
C
OR
O
CO

Die Racine'schen Ester sollten dagegen wahre Aldehydsäurederivate:

—COH
—COOR

sein.

Gegen diese Auffassung, welche mit den an der Opiansäure gewonnenen Erfahrungen im Widerspruche steht, hat sich zuerst Wegscheider[1] ausgesprochen. Nachdem ich[2] vermittels $SOCl_2$ flüssige Ester der Phtalaldehydsäure erhalten hatte, habe ich — auf Grund der Analogie mit Opiansäure und Naphtalaldehydsäure — für diese Derivate angegeben, daß sie »wahrscheinlich echte Ester« seien.

Im folgenden Jahre hat dann Graebe an Wegscheider mitgeteilt,[3] daß die Angabe Stabils, die auf gleichem Wege erhaltenen Ester der Opiansäure und Phtalaldehydsäure haben

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 150 (1895); *17*, 120 (1896).

[2] Monatshefte für Chemie, *22*, 782 (1901).

[3] Monatshefte für Chemie, *23*, 370 (1902).

verschiedene Konstitution, irrtümlich ist. Diese Richtigstellung ist aber von Graebe bisher sonst nicht publiziert worden.

Die von mir aus dem Säurechlorid erhaltenen Ester entsprechen im allgemeinen in ihrem Verhalten den Angaben Stabils, nur scheint dieser Forscher seine Präparate nicht sonderlich gereinigt zu haben.

Phtalaldehydsäuremethylester.

H
—CO

—$COOCH_3$

Zur Darstellung dieses Derivates wird die Phtalaldehydsäure ohne besondere Vorsichtsmaßregeln mit überschüssigem Thionylchlorid bis zur Lösung erwärmt, die Hauptmenge des letzteren entfernt und absoluter Methylalkohol zugefügt. Es tritt lebhafte Reaktion ein. Die erkaltete filtrierte Lösung wird in Wasser gegossen, Soda in geringem Überschusse zugefügt und die trübe Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt.

Es resultiert nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade ein schwach gelbgefärbtes Öl, welches einen nicht unangenehmen Geruch besitzt, der an Gaultheriaöl erinnert.

Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt fraktioniert. Nach einem minimalen, Chloroform und Methylalkohol enthaltenden Verlaufe destillierte fast die Gesamtmenge des Kölbcheninhaltes als farbloses Öl bei 220 bis 222°.

Das Destillat ist nahezu geruchlos und konnte weder durch andauerndes Abkühlen, noch durch Impfen mit Pseudoester zum Erstarren gebracht werden.

0·265 *g* gaben 0·367 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O........	18·9	18·3

Die Substanz ist sonach als Phtalaldehydsäureester anzusprechen.

Es wurde auch zu Vergleichszwecken durch mehrstündiges Kochen von freier Phtalaldehydsäure mit Methylalkohol der isomere, kristallisierbare Ester dargestellt und nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol destilliert. Er zeigte unter Benützung des gleichen Thermometers bei gleicher Länge des herausragenden Fadens den Siedepunkt 242 bis 245° unter geringfügiger Zersetzung.

Als nun versucht wurde, den gleichen Ester durch einstündiges Erhitzen von freier Säure mit Methylalkohol unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure darzustellen, wurde wider Erwarten der flüssige, bei 220 bis 222° siedende Körper erhalten.

Dieses Verhalten ist bemerkenswert, da ja im allgemeinen auf dem beschriebenen Wege nur die Pseudoester erhalten werden; indeß findet sich ein ziemlich analoger Fall in der Literatur verzeichnet. Nach Wegscheider und Kusy[1] liefert nämlich die 3-Nitrophtalaldehydsäure mit methylalkoholischer Salzsäure in guter Ausbeute den wahren Ester. Der Unterschied ist indessen der, daß die nicht substituierte Säure ohne Zusatz der Mineralsäure vollkommen glatt und rasch den ψ-Ester ergibt, während bei der gleichen Reaktion (wahrscheinlich infolge sterischer Beeinflussung) aus der Nitrosäure der ψ-Ester recht schwer gebildet wird.

Es sei vorgreifend erwähnt, daß sich in der Äthylreihe kein analoges Verhalten zeigt, da die Phtalaldehydsäure mit Äthylalkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure erhitzt ausschließlich Pseudoester entstehen läßt.

Phtalaldehydsäureäthylester.

C_6H_4 —COH
—$COOC_2H_5$

Der wahre Ester wurde ganz ebenso wie das Methylderivat mittels Thionylchlorid dargestellt. Er bildet ein farbloses, nahezu geruchloses Öl und siedet unter schwacher

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 795, 831 (1903).

Zersetzung bei 240 bis 243°. Infolgedessen enthält das sonst reine Destillat etwas Alkohol, von dem es durch Schütteln mit Wasser befreit werden muß. Im Kolbenrückstande ließ sich Phtalaldehydsäureanhydrid nachweisen.

0·214 *g* gaben 0·282 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C_2H_5O	25·3	25·3

Beim einstündigen Erhitzen von Phtalaldehydsäure mit Äthylalkohol und Schwefelsäure wurde der schon bekannte ψ-Ester erhalten. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert er in über 5 *cm* langen feinen Nadeln. In nicht allzugroßer Menge läßt er sich nahezu unzersetzt bei 255 bis 260° übertreiben. Das farblose Destillat erstarrt schon im Kühlerhalse zu einer harten, bei 64° schmelzenden Kristallmasse. In reinem Zustande ist der ψ-Ester geruchlos, das Rohprodukt riecht nicht unangenehm, ähnlich wie trockene Haselnußkerne.

Läßt man die mit Wasser verriebenen Kristalle des Esters längere Zeit mit alkoholhältigem Wasser stehen, so verflüssigen sie sich und das entstandene Öl scheint nunmehr wahren Ester zu enthalten; doch konnten aus dem fraktionierten Produkte keine stimmenden Analysenzahlen erhalten werden. Das Öl besitzt einen stechenden Geruch. Stabil hat eine ähnliche Beobachtung gemacht; er schreibt darüber: »... les eaux mères après les avoir séparées des cristaux d'éther éthyl produits par l'acide aldehydophtalique pur...laissent déposer un mélange d'aiguilles, qui est l'éther produit par l'acide pur, mélangé avec un produit sirupeux pui est identique à celui du sel d'argent; après des mois, tout est transformé en produit sirupeux, qui a les mêmes propriétés, que celui produit par sel d'argent.«

Trotzdem halte ich die Überführbarkeit des ψ-Esters in den wahren Ester noch nicht für sicher bewiesen.

Beim Kochen mit Wasser und auch schon beim längeren Erwärmen auf zirka 90° wird der ψ-Ester ohne Bildung von Nebenprodukten verseift. Man kann diese Reaktion zur Reinigung

der Phtalaldehydsäure verwenden. Die rohe Säure wird durch Kochen mit Alkohol esterifiziert, der ψ-Ester aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und mit Wasser eingedampft.

Die wahren Ester der Phtalaldehydsäure sind viel beständiger. Zwar liefern sie nach längerem Kochen mit Wasser auch etwas freie Säure, aber diese ist nicht rein und von mitentstandenem Harze begleitet.

Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Phtalaldehydsäure entsteht selbst beim vorsichtigsten Arbeiten ein Nebenprodukt, das sich beim Versetzen des Säurechlorids mit Alkohol als farbloses schweres Kristallpulver absetzt. Dasselbe ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich. Der Schmelzpunkt (200 bis 208°) wird durch Umkristallisieren aus Eisessig nicht wesentlich geändert (202 bis 210°). Mit Wasser auf 160° erhitzt, verwandelt sich die Substanz zum größten Teile in Phtalaldehydsäure.

Nach **Stabil** lassen sich zwei isomere Anhydride der Phtalaldehydsäure:

$$C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}\Big\rangle O \qquad CH—O—CH \qquad O\Big\langle\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}\Big\rangle C_6H_4$$

und

$$C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}COH\\COO\end{matrix} \qquad COO—CH \qquad O\Big\langle\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}\Big\rangle C_6H_4$$

erhalten. Ersteres schmilzt bei 221 bis 223° und entspricht dem schon von Racine beschriebenen Produkte, letzteres schmilzt bei 202° und ist von Oswald in einer mir unzugänglichen Dissertation beschrieben worden. Mit diesem Körper dürfte das Nebenprodukt von der Säurechloriddarstellung identisch sein.

Zur Kenntnis der *o*-Benzoylbenzoesäure

von

Dr. **Hans Meyer.**

(Mit 2 Textfiguren.)

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1904.)

Haller und Guyot haben[1] in einer sorgfältig durchgeführten Untersuchung die Methylierung der *o*-Benzoylbenzoesäure nach fünf verschiedenen Methoden ausgeführt:

1. Durch Stehenlassen der freien Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoffsäure;

2. durch Kochen des in Benzol aufgeschwemmten Silbersalzes mit Jodmetyl am Rückflußkühler;

3. durch Erhitzen von in Alkohol suspendiertem Benzoylbenzoesäureanhydrid mit der berechneten Menge Natriummethylat;

4. durch Kochen von Acetylbenzoylbenzoesäure mit Alkohol und Natriummethylat;

5. durch Einwirkenlassen von (mittels Phosphorpentachlorid dargestelltem) Säurechlorid auf Methylalkohol.

Die beiden Forscher erhielten dabei in allen Fällen den zuerst von Plaskuda[2] beschriebenen, bei 52° schmelzenden Methylester. Sie schließen daraus, daß: »comme le procédé de préparation, décrit en 2. exclut, dans une certaine mesure, l'existence d'une forme lactonique du composé benzoylbenzoique mis en jeu, il faut admettre, ou bien que les deux formes d'éther n'existent pas et que, seule, la forme

[1] Comptes-rendus, *129,* 1215 (1899). — Bull. (3) *25,* 54 (1901).

[2] Berl. Ber., 7, 987 (1874).

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} CO—C_6H_5 \\ COOCH_3 \end{matrix}$$

est susceptible de prendre naissance, ou bien que la seconde forme

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C(OCH_3)—C_6H_5 \\ CO \end{matrix} \rangle O$$

n'est pas stable et se transporte aussitôt formée«.

Graebe, der ebenfalls ohne Erfolg bemüht war,[1] den zweiten Ester der Säure darzustellen, ist desgleichen geneigt, dem Alkylderivate die Ketonsäureformel zu Grunde zu legen, während er für die Benzoylbenzoesäure selbst die Laktonformel verteidigt.

Nach den Ergebnissen der angeführten Untersuchungen war zu vermuten, daß der so vielfach vergeblich gesuchte Ester, falls er überhaupt existenzfähig sein sollte, sehr labil sein müßte. Das ist nun nicht der Fall: der zweite Ester, welcher, wenn man die zu seiner Darstellung geeigneten Methoden anwendet, mit größter Leichtigkeit erhalten werden kann, ist überaus beständig und konnte auf keinerlei Weise umgelagert werden.

Bevor indessen die Darstellung dieses Derivates geschildert werden soll, seien noch, im Anschlusse an die Arbeiten von Haller und Guyot, einige weitere Methoden angegeben, nach denen auch ausschließlich der Ester von Plaskuda erhalten wird.

6. Einwirkung von Dimethylsulfat auf benzoylbenzoesaures Natron.

Die Säure wurde in überschüssiger fünfprozentiger Sodalösung aufgenommen und mit einem kleinen Überschusse von Dimethylsulfat andauernd geschüttelt. Nachdem das Reagens verschwunden ist, trübt sich die Lösung wieder und die ausgeschiedenen Öltröpfchen erstarren plötzlich zu reinem, bei 51 bis 52° schmelzendem Methylester.

---

[1] Berl. Ber., *33*, 2026, (1900).

7. Einwirkung der molekularen Menge Alkohol auf die in konzentrierter Schwefelsäure gelöste Substanz.

Wie ich vor kurzer Zeit mitgeteilt habe, [1] werden die meisten Säuren in weitgehendem Maße und außerordentlich rasch esterifiziert, wenn man zu ihrer Lösung in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure die berechnete Menge Alkohols zufügt. Die Benzoylbenzoesäure liefert nach diesem Verfahren ausschließlich den Ester von Plaskuda.

8. Einwirkung von Jodmethyl auf trockenes benzoylbenzoesaures Silber in der Kälte.

Dieser Versuch verlief in sehr bemerkenswerter Weise. Das Silbersalz wurde aus viel heißem Wasser umkrystallisiert und so in schönen, langen Nadeln erhalten, welche, ohne Veränderung zu erleiden, bei 100° getrocknet wurden. Sie wurden zerrieben, mit einer kleinen Menge frisch geglühter Magnesia vermischt und mit überschüssigem, vollkommen reinem Jodmethyl übergossen.

Beim Umschütteln löst sich das Silbersalz momentan auf und die Flüssigkeit wird (bis auf den geringfügigen Bodensatz von Magnesia) vollkommen klar. Nach wenigen Minuten beginnt dann aber eine reichliche Abscheidung von Jodsilber. Filtriert man nach einer halben Stunde, so hinterläßt die Flüssigkeit nach dem im Vakuum vorgenommenen Abdunsten des Jodmethyls einen farblosen Sirup, der rasch zu einem steinharten Kristallkuchen von vollkommen reinem Methylester erstarrt. Der Versuch wurde, mit gleichem Erfolge, ohne Magnesiazusatz wiederholt. Auf die Bedeutung dieses Experimentes wird noch weiter unten eingegangen werden.

Darstellung des zweiten Methylesters der *o*-Benzoylbenzoesäure.

In einer Abhandlung über Chloridbildungen mittels Thionylchlorid [2] habe ich eines ölförmigen Körpers Erwähnung getan,

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 840 (1903). — Weitere Mitteilungen über diese Methode sollen in Kürze erfolgen.

[2] Monatshefte für Chemie, *22*, 787 (1901).

der bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Benzoylbenzoesäurechlorid entstanden war. Auf Grund einer Methoxylbestimmung und ihrer chemischen Eigenschaften habe ich in dieser Substanz den, wenn auch verunreinigten, gesuchten Ester vermutet.

Es hat sich seither ergeben, daß diese Annahme richtig war: man erhält tatsächlich durch Überführung der Benzoylbenzoesäure in das Chlorid mittels $SOCl_2$ und nachfolgende Behandlung mit Methylalkohol den zweiten Ester, und zwar als ausschließliches Reaktionsprodukt.

Daß seinerzeit ein Gemisch der beiden Ester erhalten wurde, ist daraus zu erklären, daß das benutzte Benzoylbenzoesäurechlorid, dessen eminente Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit mir damals noch unbekannt war, bei dem langen Verweilen in der Kältemischung zum Teile nach der Gleichung: [1]

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-C_6H_5\\COCl\end{matrix}\right. + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-C_6H_5\\COOH\end{matrix}\right. =$$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-C_6H_5 \quad C_6H_5-CO\\CO\text{———}O\text{———}CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + HCl,$$

in Anhydrid übergegangen war; daher zeigte das Chlorid auch, wie ich damals hervorhob, einen ganz unscharfen Schmelzpunkt (100 bis 125°). Das Anhydrid besitzt den Schmelzpunkt 127°.

Es empfiehlt sich daher, behufs Darstellung des neuen Esters, das Säurechlorid nicht vollständig von jeder Spur Thionylchlorid zu befreien, sondern nach der bei etwa 30 bis 35° vorgenommenen Lösung der Säure den Überschuß des Reagens an der Pumpe rasch abzusaugen, während man das Rohr mit der Säurechloridlösung in warmes Wasser taucht und den zurückbleibenden, farblosen Sirup sofort mit überschüssigem Alkohol zu übergießen. Man läßt nunmehr eine halbe Stunde stehen und gießt in stark verdünnte Sodalösung. Da das ausfallende Öl in der Regel nicht kristallisiert, nimmt man mit Äther oder Cloroform auf, dampft auf dem Wasserbade ein und verrührt den Rückstand mit 80prozentigem

[1] Die Ketonsäureformel ist hier nur willkürlich angenommen.

Methylalkohol, wobei rasche Kristallisation einzutreten pflegt. Zur vollständigen Reinigung löst man nochmals in absolutem Methylalkohol und fällt vorsichtig mit Wasser aus. Besonders schöne Kristalle erhält man beim langsamen Verdunsten einer Lösung in gleichen Mengen Äther und leicht flüchtigem Petroläther, der man noch wenige Tropfen Chloroform zugesetzt hat. Der Schmelzpunkt des Esters liegt bei 80 bis 81°.

Zwei Methoxylbestimmungen ergaben die erwarteten Zahlenwerte:

I. 0·294 *g* lieferten 0·274 *g* Jodsilber,
II. 0·201 *g* lieferten 0·1935 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
CH_3O	12·9	12·4	12·7

Herr Prof. Dr. Pelikan hatte die große Freundlichkeit, Kristalle dieses Esters, sowie des isomeren bei 52° schmelzenden Körpers in seinem Institute durch Herrn Franz Bier untersuchen zu lassen. Es ergab sich vollständige Verschiedenheit der beiden Produkte.

Die Kristalle des hochschmelzenden Esters (Fig. *A*) sind kurz säulenförmig; vorhandene Flächen sind: $m = (110)$, $b = (010)$ und $c = (001)$. Die Kristallform ist monoklin mit dem Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0{\cdot}52426 : 1 : ?$$

Der Winkel β des Achsenkreuzes beträgt 84° 57′ 35″ (nach hinten).

Die vorgenommenen Messungen ergaben als Mittelwerte folgende Winkel:

$$m : m_1 = 110 : 1\bar{1}0 = 55° \ 9'$$
$$m : b = 110 : 010 = 62° \ 26'$$
$$m : c = 110 : 001 = 85° \ 32'.$$

Die Kristalle des niedriger schmelzenden Esters (Fig. *B*) sind tafelförmig ausgebildet und zeigen die Flächen: $o = (011)$, $m = (110)$ und $b = (010)$. Die Reflexe dieser Sub-

stanz waren ziemlich undeutlich, weshalb auch die Winkelwerte der gemessenen Kristalle einige Differenzen zeigten, die

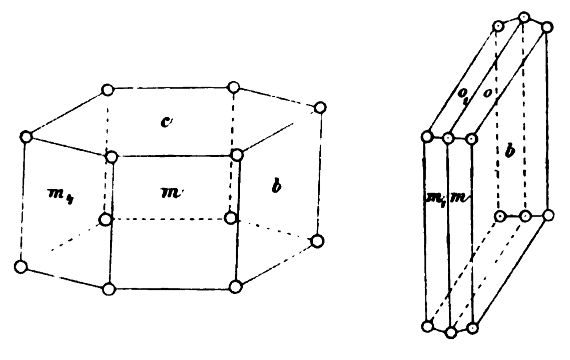


Fig. *A*. Fig. *B*.

jedoch, da das optische Verhalten der Kristalle auf einen monoklinen Aufbau hinwies, ausgeglichen und der Berechnung der höchst wahrscheinlich monoklinen Kristalle zu Grunde gelegt wurden.

Die mittleren ausgeglichenen Werte der gemessenen Winkel sind folgende:

$$o:b = 80°\,51' \qquad m:b = 71°\,5'$$
$$o:o_1 = 18°\,18' \qquad m:m_1 = 37°\,50'$$
$$o:m = 67°\,50'.$$

Der aus diesen Werten gerechnete Achsenwinkel β beträgt 69° 35′, das Achsenverhältnis

$$a:b:c = 0{\cdot}36568:1:0{\cdot}16107.$$

Der neue Benzoylbenzoesäureester ist leicht löslich in den Alkoholen, Äther, Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser. Wenn er über seinen Schmelzpunkt erhitzt worden war, bleibt er oft lange Zeit flüssig und kristallisiert auch nach dem Impfen nur langsam aus.

Er ist bei Atmosphärendruck nahezu unzersetzt destillierbar, der (unkorrigierte) Siedepunkt liegt bei 345 bis 348°. Auch der Plaskuda'sche Ester ist ohne merkliche Veränderung flüchtig, sein Siedepunkt liegt etwas höher, bei 350 bis 352°.

In beiden Fällen wurden Destillate erhalten, die keine Spur einer Verunreinigung mit dem resp. Isomeren erkennen

ließen. Dieser Befund erscheint von Bedeutung, denn er läßt erkennen, daß die beiden Ester außerordentlich stabil sind und keinerlei Neigung besitzen, sich umzulagern.[1]

Da nach Haller und Guyot aus dem mittels Phosphorpentachlorid erhaltenen Benzoylbenzoesäurechlorid der niedrig schmelzende Ester erhalten wird,[2] muß es von Wichtigkeit erscheinen, das Säurechlorid noch auf eine andere Weise darzustellen, es ergab sich dabei eine

zweite Darstellungsmethode für den hochschmelzenden Ester.

Feingepulverte Benzoylbenzoesäure wurde in auf 40° angewärmtes überschüssiges Phosphortrichlorid eingetragen, wobei unter Salzsäureentwicklung rasch Lösung eintrat. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde der Röhreninhalt unter Schütteln mit Eiswasser gekühlt, wobei sich die entstandene phosphorige Säure an die Gefäßwand anlegte. Die klare farblose Lösung wurde nun in ein anderes Rohr übergefüllt, wieder auf 40 bis 50° erwärmt und das Phosphorchlorid im Vakuum abgedunstet. Der zurückbleibende farblose Sirup ergab nach dem Behandeln mit Methylalkohol sofort ganz reinen Ester vom Schmelzpunkt 79 bis 80°.

Umlagerungsversuche.

Wie bereits erwähnt, lassen sich die beiden Ester durch Erhitzen auf 350° nicht umlagern, ebensowenig wird eine Verwandlung durch Impfen angeregt.

Es wurde nun eine Lösung von Benzoylbenzoesäurechlorid, wie sie nach dem obigen Verfahren gewonnen wird, mit Phosphorpentachlorid versetzt und gekocht. Nach zwei Stunden wurde auf Kristallsoda gegossen, mit Chloroform extrahiert u. s. f. Das Reaktionsprodukt war ausschließlich hoch schmelzender Ester.

Ebenso blieb dieser Ester beim Kochen mit salzsäurehaltigem Methylalkohol unverändert.

---

[1] Über andere Umlagerungsversuche siehe weiter unten.

[2] Ich habe diesen Versuch mit gleichem Erfolge wiederholt.



Nunmehr wurde der hochschmelzende Ester in phosphorpentachloridhaltigen Tetrachlorkohlenstoff eingetragen. Nach einstündigem Kochen war der Ester noch intakt.

Die analogen Versuche wurden mit niedrig schmelzendem Ester gemacht, welcher außerdem noch mit Phosphortrichlorid gekocht wurde, ohne sich umzulagern. Endlich wurde das mit Thionylchlorid erhaltene sirupförmige Chlorid einige Zeit lang zum Sieden erhitzt und dann mit dem Alkohol zur Reaktion gebracht. Es resultierte ein zwar dunkelgefärbter, aber ausschließlich der hochschmelzenden Modifikation entsprechender Ester.

Es sind also vorläufig alle Bemühungen, die Ester zu isomerisieren, vergeblich geblieben.

Einwirkung von Ketonreagentien auf die Ester.

Beim zweistündigen Kochen ihrer methylalkoholischen Lösungen mit salzsaurem Hydroxylamin wurden die isomeren Ester durchaus nicht angegriffen.

Ebensowenig konnte eine Einwirkung konstatiert werden, nachdem die beiden Substanzen drei Stunden lang mit überschüssigem freien Phenylhydrazin und Methylalkohol auf dem Wasserbade erhitzt worden waren.

Unter den gleichen Bedingungen lassen sich aus Benzophenon Kondensationsprodukte erhalten.

Verhalten der Ester gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Goldschmiedt und Lipschitz haben [1] ein verschiedenartiges Verhalten der beiden isomeren Methylester der *o*-Fluorenoylbenzoesäure gegen konzentrierte Schwefelsäure konstatiert. Der eine der beiden Ester löste sich mit der blauvioletten Farbe der freien Karbonsäure, während der andere eine zuerst gelbe, dann rote Lösung ergab.

Auch die beiden Benzoylbenzoesäureester verhalten sich beim Übergießen mit reiner Schwefelsäure verschieden. Der hochschmelzende löst sich mit zitronengelber Farbe, während

[1] Berl. Ber., *36*, 4038 (1903).

die Lösung des niedrigschmelzenden Esters farblos ist und erst nach mehreren Stunden gelb wird. Freie Benzoylbenzoesäure wird mit orangegelber Farbe gelöst. Man kann daraus den Schluß ziehen, daß der höher schmelzende Ester von konzentrierter Schwefelsäure rascher verseift wird.

Was nun die Frage nach der Konstitution der isomeren Ester anbelangt, so ist wohl im Hinblicke auf die Beständigkeit der beiden Formen Dimorphie, wie sie bei der Stammsubstanz, dem Benzophenon selbst, beobachtet wurde, auszuschließen. Welchem der Beiden indes die Ketonform I und welchem die Oxylaktonform II zukommt,

$$C_6H_4{<}^{CO-C_6H_5}_{COOCH_3} \qquad \text{I.}$$

$$C_6H_4{<}^{C(C_6H_5)(OCH_3)}_{CO}{>}O \qquad \text{II.}$$

läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

Dafür, daß der bei 80 bis 81° schmelzende Körper der Formel II entsprechend konstituiert sei, könnte man sein Verhalten gegen Schwefelsäure, die leichtere Verseifbarkeit und den höheren Schmelzpunkt anführen, doch sind dies keine sehr schwer wiegenden Beweisgründe. Dagegen ist man durchaus nicht berechtigt, aus der Bildungsweise des anderen Esters mittels des Silbersalzes für denselben die Formel I abzuleiten, wie aus folgenden Überlegungen hervorgeht.

Die Benzoylbenzoesäure, welche in ihrer Carbonylgruppe ein ungesättigtes Radikal besitzt, bietet ähnliche Verhältnisse wie die Aminosäuren, für welche ich gezeigt habe,[1] daß ihr Verhalten bei der Esterifikation von der Fähigkeit des Stickstoffs, in den fünfwertigen Zustand überzugehen, abhängig ist, dergestalt, daß im allgemeinen das Reaktionsschema:

$$\overset{III}{N}H_2\ldots COOK + JCH_3 = \overset{V}{N}H_2(J)(CH_3)\ldots COOK = \overset{III}{N}H(CH_3)\ldots COOH + JK$$

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 195 (1903).

Geltung besitzt, während in jenen Fällen, wo (infolge von Substitution der Amingruppe durch saure Reste oder durch sterische Behinderungen) das N-Atom unfähig ist, fünfwertig zu werden, die Reaktion nach der Gleichung:

$$\begin{array}{llll} \mathrm{NH\ldots COOK} & & = \mathrm{NH\ldots COOCH_3} & + \mathrm{K} \\ \quad | & & \quad | & \quad | \\ \quad \mathrm{R} & + \mathrm{JCH_3} & \quad \mathrm{R} & \quad \mathrm{J} \end{array}$$

verläuft.

Der Satz,[1] daß man aus der Konstitution eines Derivates nicht ohne weiters auf diejenige der Stammsubstanz schließen darf, beziehungsweise seine Umkehrung, welche im Spezialfalle dahin zu formulieren ist, daß man aus der Darstellungsweise eines Esters nicht ohne weiteres auf seine Konstitution schließen darf, falls das Molekül noch andere additionsfähige Gruppen enthält, hat unbedingt auch für Keton- und Aldehydsäuren Geltung.

Bei derartigen Substanzen sind als primäre Reaktionsprodukte additionelle Verbindungen des Ausgangsmateriales mit dem Alkylierungsmittel anzunehmen.

Ein solches Additionsprodukt bildet sich offenbar bei der Lösung des benzoylbenzoesauren Silbers in Jodmethyl, die große Affinität von Jod und Silber macht aber die Beständigkeit desselben gering.

Dagegen sind Verbindungen von Methylalkohol und Äthylalkohol mit Ketonsäuren wiederholt isoliert worden.

So hat Jeiteles[2] beim Esterifizieren der β-Benzoylpikolinsäure mit Salzsäure und Methylalkohol eine derartige Doppelverbindung erhalten, wenn das Kochen nicht genügend lange fortgesetzt wurde und Haller und Guyot[3] haben entsprechende Derivate aus 4′-Dimethyl- und Diäthylaminobenzophenonkarbonsäure-(2) mit Methyl- und Äthylalkohol analysiert.

Auch analoge Substanzen, welche durch »Aufrichtung« des Aldehydsauerstoffs entstehen, sind beschrieben. So haben

---

[1] H. Meyer, Monatshefte für Chemie, *21*, 973 (1900) und *24*, 195 (1903).

[2] Monatshefte für Chemie, *22*. 846 (1901).

[3] Bull., (3) *25*, 168 (1901).

Bistrzycki und Wedel[1] eine aldolartige Verbindung von Cyanessigsäure und Phtalaldehydsäure gewonnen, welche sehr leicht nach der Gleichung:

H
C—CH<CN COOH
OH
COOH
=
H
C—CH<CN COOH
O
CO
+H_2O

in das Lakton übergeht.

Bistrzycki und Herbst nehmen denn auch[2] für die Erklärung der Bildung laktonartiger Derivate aus Mukobromsäure die primäre Bildung von Additionsprodukten an und verweisen dabei unter anderem auch auf die Bildung des Chloralalkoholates, das man ja übrigens als Derivat einer perchlorierten Glyoxylsäure auffassen kann.

Je nachdem man dem benzoylbenzoesauren Silber normale oder ψ-Form zuerteilt, wird das labile Zwischenprodukt eine der Formeln:

C_6H_5
C<OCH_3
J
—COOAg
respektive
C_6H_5
C=O—CH_3
J
—COOAg
oder

C_6H_5
C—OAg
O<J CH_3
CO

besitzen.

Wenn man, wie das wohl näher liegt, dem Silbersalze normale Konstitution zuspricht, so dürfte wohl die Bildung von ψ-Ester aus demselben plausibler erscheinen.

Ähnliche Betrachtungen lassen sich für die in wässeriger Lösung ausführbare Reaktion zwischen benzoylbenzoesaurem

[1] Arch. d. sciences ph. et nat. (Genève), 1899, 390.

[2] Berl. Ber., *34*, 1011 (1901), Stadler, Dissert., Berlin, p. 8 (1903).

Kalium und Dimethylsulfat anstellen. Die nähere Diskussion der angedeuteten Fragen sei einer späteren Mitteilung vorbehalten. Nur sei bereits jetzt betont, daß die Annahme der intermediären Anlagerungen die Möglichkeit der Existenz von isomeren Estern von Meta- (oder Para-) Keton- und Aldehydsäuren voraussehen läßt. Auch wird man sich die eventuelle Nichtbildung eines der Isomeren durch jene Umstände veranlaßt erklären können, welche der Bildung von Oxoniumsalzen, respektive der Sättigung der Doppelbindung entgegenwirken: höhere Temperatur, Substituenten in Orthostellung, Größe des einzuführenden Radikals. Beispiele hiefür ließen sich aus den Wegscheider'schen Arbeiten anführen.

Schließlich wäre noch die außerordentlich merkwürdige und ohne Analogie dastehende Tatsache hervorzuheben, daß mittels Thionylchlorid und Phosphortrichlorid einerseits und Phosphorpentachlorid anderseits Produkte entstehen, aus denen die isomeren Ester gebildet werden.

Hoffentlich wird es gelingen, die beiden möglichen Chloride:

$CO-C_6H_5$ / $COCl$ und C_6H_5 / $C-Cl$ / O / CO

in reiner Form zu isolieren und näher zu vergleichen.

Herrn Prof. Dr. Pelikan und Herrn Franz Bier danke ich bestens für die kristallographische Untersuchung der isomeren Benzoylbenzoesäureester.

Über die quantitative Methoxylbestimmung

von

cand. phil. **Wilhelm Kropatschek.**

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Dr. Richard Přibram
in Czernowitz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1904.)

Vor einigen Jahren hat G. Gregor[1] ein Verfahren der Methoxylbestimmung beschrieben, welches in Anlehnung an die allgemein bekannte Methode Zeisel's[2] einige kleine Übelstände derselben zu vermeiden sucht.

In erster Linie machte er den Vorschlag, die gewichtsanalytische Bestimmung des Jodsilbers durch die ebenso exakte, aber schneller ausführbare maßanalytische Methode nach Volhard zu ersetzen. Er verwendet statt der alkoholischen Silbernitratlösung eine mit salpetrigsäurefreier Salpetersäure angesäuerte alkoholische Silbernitratlösung und erzielt auf diese Weise, daß das Alkyljodid rascher zerlegt wird und das sich abscheidende Silberjodid nur Spuren von Silbernitrat mitreißt, die durch Wasserbehandlung leicht entzogen werden können. In Bezug auf die Details der Ausführung der Bestimmung, bei welcher das nicht gefällte Silber nach Volhard titriert wird, möge auf Gregor's Abhandlung verwiesen werden. Hier sei nur bemerkt, daß eine Nachprüfung dieses Verfahrens gezeigt hat, daß man auf diese Weise zu recht guten Resultaten gelangt und die vorgeschlagene Modifikation im Hinblick auf die Zeitersparnis somit Vorteile bietet.

[1] Monatshefte für Chemie, *19*, 1898, p. 116.
[2] Monatshefte für Chemie, *6*, 1885, p. 989.

Eine andere Abänderung der Zeisel'schen Methode besteht darin, daß Gregor die Bildung von Phosphorsilber in der vorgelegten Silberlösung, welche, wie man annimmt, zuweilen durch den amorphen Phosphor der Zeisel'schen Waschflüssigkeit veranlaßt wird, dadurch zu umgehen sucht, daß er eine kaliumkarbonathältige Lösung von Kaliumarsenit als Waschflüssigkeit benützt.

J. Moll van Charente,[1] welcher Gregor's Versuche wiederholte, hat nun nachgewiesen, daß man bei Einhaltung der von Gregor angegebenen Bedingungen[2] bei der Methoxylbestimmung Differenzen von 1 bis 6% finden kann. Während der Versuche kristallisierte an der Wand des Waschgefäßes eine Substanz aus, deren Menge sich beim Abkühlen noch vermehrte und die sich jodhaltig erwies. Moll van Charente hat dieselbe wohl nicht näher untersucht, aber angenommen, daß Jodmethyl durch das Kaliumarsenit in der Weise zersetzt wird, daß der entstehende Niederschlag eine Verbindung von Kaliumjodid und Arsenigsäureanhydrid darstellt, während die Lösung methylarsensaures Kalium enthält, wie schon Klinger und Kreutz angegeben haben.[3] Die Verbindung von Kaliumjodid und Arsenigsäureanhydrid ist zuerst von Rüdorff charakterisiert worden.[4]

Es muß bemerkt werden, daß Gregor, welcher seine Versuche in dem hierortigen Universitätslaboratorium angestellt hat, allerdings anfangs jene Konzentration der Waschflüssigkeit benützte, welche er in seiner Abhandlung erwähnt. Dabei bemerkte auch er die Abscheidung einer kristallinischen Substanz, die er für arsenige Säure hielt und um diese Ausscheidung hintanzuhalten, verdünnte er die Lösung so lange, bis keine Kristallausscheidung mehr stattfand und erhielt dann mit derartig verdünnten Lösungen gute Resultate.[5] Leider hat

[1] Recueil des travaux chim. des Pays-Bas, *21,* 38 (1902).

[2] Ein Teil Arsenigsäureanhydrid plus einem Teile Kaliumkarbonat in zehn Teilen Wasser gelöst, als Waschflüssigkeit.

[3] Annalen der Chemie, *249,* p. 155.

[4] Berl. Berl. *19,* p. 2673 (1886).

[5] Privatmitteilung.

Gregor versäumt, diesen Umstand in seiner Abhandlung besonders hervorzuheben und so ist es begreiflich, daß Moll van Charente, welcher sich an die irrtümliche Angabe Gregor's hielt, zu ungünstigen Ergebnissen gelangen mußte.

Um diese Angelegenheit klarzustellen, habe ich über Veranlassung des Vorstandes des hiesigen Universitätslaboratoriums, Herrn Prof. Dr. R. Přibram, das Verfahren von Gregor einer neuerlichen Prüfung unterzogen und dabei den für die Erlangung brauchbarer Resultate erforderlichen Verdünnungsgrad der Waschflüssigkeit festgestellt.

Bevor ich hierüber berichte, will ich erwähnen, daß ich bei einem Vorversuche die von Moll van Charente beobachtete feste Substanz durch Abscheidung aus einer nach Gregor dargestellten zehnprozentigen Arsenlösung in der Weise dargestellt habe, daß ich eine entsprechende Quantität Jodmethyl unter Einschaltung der Gregor'schen Waschflüssigkeit destillierte. Sehr bald war die Entstehung eines kristallinischen Niederschlages zu bemerken, dessen Menge nach erfolgter Abkühlung im Kohlendioxydstrom noch erheblich zunahm. Eine Untersuchung dieses Niederschlages ergab einen Jodgehalt von ungefähr 27 %. Das Resultat dieser vorläufigen Bestimmung entsprach so ziemlich dem Jodgehalt der von Moll van Charente vermuteten Zusammensetzung der fraglichen Substanz. Immerhin war es von Interesse, durch einen sorgfältiger ausgeführten Versuch diese Frage vollkommen klarzulegen.

Es wurde das Verfahren der Darstellung der in Rede stehenden Substanz in der Weise modifiziert und vereinfacht, daß Jodmethyl mit einer kaliumkarbonathältigen Kaliumarsenitlösung in der von Gregor angegebenen Konzentration am Rückflußkühler bei 50 bis 60° erwärmt wurde, während man einen Strom von Kohlendioxyd bis zum Erkalten der Flüssigkeit durch dieselbe hindurchstreichen ließ. Schon während der Erwärmung, namentlich aber beim Erkalten schieden sich an den Wänden des Kölbchens harte weiße Kristallkrusten ab, welche, da sie sich in Wasser nur langsam lösten, mit kaltem Wasser gewaschen und so von anhaftender Mutterlauge befreit werden konnten. Unter dem Mikroskop konnten die

von Rüdorff[1] angeführten hexagonalen Formen beobachtet werden. In Wasser sind die Kristalle, wie bereits erwähnt, wohl schwer-, aber nicht unlöslich; in verdünnten Lösungen bilden sie sich nicht. Kalilauge löst sie ohne merkbare Zersetzung, konzentrierte Schwefelsäure unter Abscheidung von Jod. Durch wenig konzentrierte Chlorwasserstoffsäure erfolgt Zersetzung, indem sich eine ziegelrote Substanz von kristallinischem Aussehen abscheidet, die bei weiterem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure besonders beim Erwärmen sich mit gelber Farbe löst. Auch in viel Wasser ist die rote Substanz mit gelber Farbe löslich, während wenig Wasser die Umwandlung in ein weißes kristallinisches Pulver zur Folge hat. Es scheint, daß die roten Kristalle Arsentrijodid sind, denn Hautefeuille[2] hat gefunden, daß diese Verbindung aus Arsentrichlorid und Jodwasserstoffsäure entsteht. Diese aber können leicht durch Wechselwirkung von Chlorwasserstoff, Jodkalium und Arsenigesäureanhydrid gebildet werden. Das Verhalten gegenüber geringen Mengen von Wasser entspricht den Angaben von Wallace,[3] nach welchen Arsentrijodid, mit wenig Wasser digeriert, eine in weißen perlmutterglänzenden Blättchen kristallisierende Substanz von der Formel $2AsOJ + 3As_2O_3 + 12H_2O$ liefert.

Um eine genaue Vorstellung von der Zusammensetzung der durch Wechselwirkung von Jodmethyl und Kaliumarsenit erhaltenen Kristalle zu gewinnen, wurden dieselben in folgender Weise analysiert. Die Kristalle wurden fein zerrieben, zuerst im Vakuum über Schwefelsäure und dann noch im Trockenkasten bei 105° getrocknet. Rüdorff gibt an, daß sich seine Substanz bis zu 150° ohne Zersetzung erhitzen läßt. Besondere Versuche mit der von mir gewonnenen Substanz haben aber ergeben, daß schon wenig über 110° schwache Zersetzung unter Bräunung eintritt. Bei 200° zeigte sich Zersetzung und Absublimieren von Arsenigsäureanhydrid.

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *19*, p. 2671.

[2] Bull. soc. chim., II, *7*, 198 und Zeitschrift für Chemie, II, *3*, 335.

[3] Phil. Mag., 4. Folge, *17*, p. 122 und Journal für praktische Chemie, *77*, p. 320 (1859).

Die, wie angegeben, bei 105° getrocknete Substanz wurde zum Zwecke der Ermittlung des Jodgehaltes in wenig Kalilauge gelöst, nach Zusatz von einigen Tropfen Silbernitratlösung mit Salpetersäure angesäuert, durch Hinzufügen weiterer Mengen von Silbernitrat vollständig gefällt und eine Stunde auf dem Wasserbade digeriert. Der Niederschlag von Jodsilber wurde im Goochtiegel gesammelt und nach dem Auswaschen bei 130° getrocknet und gewogen.

0·2321 *g* Substanz gaben 0·0981 *g* AgJ, entsprechend 0·0530 *g* Jod oder 22·85% Jod.

Zum Behufe der Arsenbestimmung wurde die Substanz mit Salpetersäure anhaltend digeriert und dann nach der Vorschrift von Levol mit Magnesiamixtur gefällt und als Magnesiumpyroarseniat bestimmt. Eine geringe Menge Arsenigesäure, welche der Operation entgangen war, wurde aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff gefällt, nach dem Dekantieren und Waschen in Königswasser gelöst und ebenfalls als Pyroarseniat bestimmt.

0·4376 *g* Substanz ergaben 0·4744 *g* Magnesiumpyroarseniat, entsprechend 0·3021 *g* Arsenigsäureanhydrid oder 69·03% Arsenigsäureanhydrid.

Die Berechnung als Arsenigsäureanhydrid findet ihre Begründung in dem Umstande, daß die in Salzsäure gelöste ursprüngliche Substanz direkt keine Fällung mit Magnesiamixtur gibt, somit keine Arsensäure enthält.

Die Kalibestimmung wurde durch entsprechendes Abrauchen der Substanz mit Salmiak bis zur Gewichtskonstanz durchgeführt; der Rückstand von Chlorkalium erwies sich als vollkommen frei von Jod und Arsenigesäure.

0·1220 *g* Substanz hinterließen 0·0175 *g* Chlorkalium, entsprechend 0·0092 *g* Kalium oder 7·52% Kalium.

Da die zur Analyse verwendeten Kristalle beim Auflösen in Salzsäure ein schwaches, von Kohlendioxyd herrührendes Aufbrausen zeigten, wurde in einer besonderen Partie eine Kohlendioxydbestimmung vorgenommen.

1·0644 *g* Substanz gaben 0·003 *g* Kohlendioxyd, d. i. 0·29 % Kohlendioxyd, herrührend von geringen Mengen beigemengten Kaliumcarbonates.

Stellt man die für 100 Teile erhaltenen Werte zusammen, so erhält man:

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $KJ+As_4O_6$
Jod	22·85	22·57
Arsenigesäure Anhydrid	69·03	70·46
Kalium	7·52	6·96
Kohlendioxyd	0·29	—
	99·69	99·99

Die vorliegenden Zahlen zeigen, daß bei Verwendung konzentrierter Lösungen die Abscheidung einer kristallinischen Substanz von der Formel $KJ+As_4O_6$ stattfindet, und es ist damit die Richtigkeit der Vermutung von Moll van Charante bewiesen, daß es sich dabei um jene Substanz handelt, welche zuerst von Rüdorff beschrieben worden ist.

Da, wie bereits hervorgehoben wurde, die Bildung dieser Kristalle in verdünnten Lösungen nicht erfolgt, war es von Interesse, den Grad der Verdünnung festzustellen, bis zu welchem man gehen muß, um nicht nur die Abscheidung von Kristallen, sondern auch die Bildung von Jodkalium durch Zersetzung des Jodmethyls in der Lösung vollkommen hintanzuhalten. Verdünnt man die Gregor'sche Waschflüssigkeit auf die Hälfte, so daß also nur eine fünfprozentige Lösung zur Anwendung gelangt, so ist die Abscheidung des Niederschlages geringer, bei einer Verdünnung auf 1 bis 2 % hört sie ganz auf und die Flüssigkeit bleibt während und nach dem Versuche vollkommen klar. Die Gegenwart größerer Mengen von Wasser hindert also zweifellos die Bildung der von Moll van Charante erwähnten festen Verbindung und ein direkter Versuch hat ergeben, daß in der Lösung kein Jod vorhanden ist. Eine derart verdünnte Lösung gibt, wie ich mich überzeugte, mit Jodkalium auch beim Einleiten von Kohlendioxyd keine Ausscheidung.

Die Angabe von Gregor wäre also dahin zu korrigieren, daß die kaliumkarbonathältige Lösung von Kaliumarsenit auf 1 bis höchstens 2 °/₀ zu verdünnen ist, wenn sie bei der Metoxylbestimmung als Waschflüssigkeit zur Verwendung kommen soll. Dann aber erhält man bei den Alkoxylbestimmungen recht gute Resultate, wie die nachfolgend angeführten Beobachtungen zeigen.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Theoretisch
Jodmethyl	99·41	100
Benzoesäureäthylester	29·86	30·01
Bernsteinsäurediäthylester	51·48	51·73
Zimtsäureäthylester	25·27	25·57
Succinylbernsteinsäurediäthylester	34·94	35·17

Vergleicht man diese Zahlen mit den von mir unter Befolgung der Zeisel'schen Methode bei denselben Präparaten gefundenen, so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung.

In 100 Teilen:

	Gefunden nach Zeisel's Verfahren	Gefunden nach der korrigierten Gregorschen Methode
Jodmethyl	99·42	99·41
Benzoesäureäthylester	29·88	29·86
Bernsteinsäurediäthylester	51·58	51·48
Zimtsäureäthylester	25·34	25·27
Succinylbernsteinsäurediäthylester	35	35·17

In einzelnen Fällen hat Zeisel, wie z. B. bei Codeïn und Papaverinsäure ein Plus an Alkoxylprozenten gegenüber den theoretischen Werten gefunden.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Codeïn	10·42	10·36
Papaverinsäure	18·86	18·73

Es ist nicht unmöglich, daß hier das Plus auf die Verunreinigung des Niederschlages von Jodsilber mit Phosphorsilber zurückzuführen ist. Jedenfalls ist diese Verunreinigung, wie

schon Zeisel selbst hervorhebt und neuerlich Stritar[1] bestätigt hat, im allgemeinen gering. Stritar hat die Bildung von Phosphorsilber auf »die allmähliche Verflüchtigung bereits im Phosphor enthaltener, durch die gewöhnlichen Lösungsmittel nicht ausziehbarer oder auch neugebildeter Phosphorverbindungen« zurückgeführt. Da man aber von vornherein niemals sagen kann, wie viel von solchen Beimengungen im einzelnen Falle vorhanden sein oder gebildet werden könnte, so wäre es vielleicht besser, eine derartige Beeinflussung des Analysenresultates durch Verwendung einer von Phosphor freien Waschflüssigkeit ganz auszuschließen.

Es soll indes hier eine Beobachtung nicht unerwähnt bleiben, welche zeigt, daß nicht immer die Verwendung von aufgeschwemmtem Phosphor die Ursache der Abscheidung von Phosphorsilber sein muß, daß vielmehr häufig auch der Gehalt der Jodwasserstoffsäure an Phosphorwasserstoff zu dieser Abscheidung Veranlassung geben kann. Auf diese Tatsache hat bereits Zeisel aufmerksam gemacht.[2]

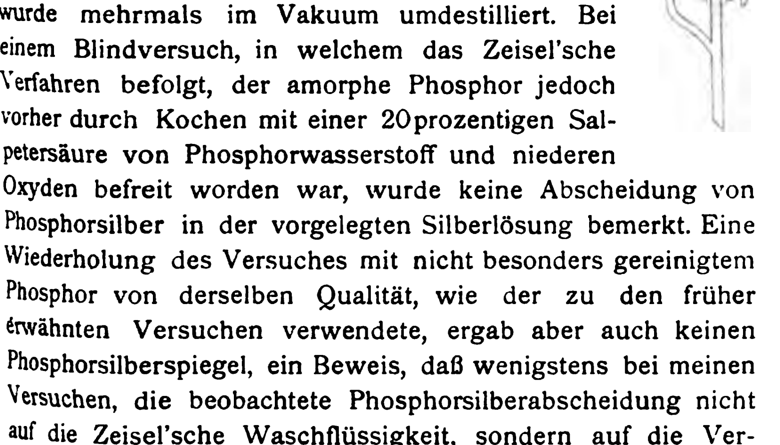
Ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, daß die unter Vermittlung von Phosphor erzeugte Jodwasserstoffsäure, auch wenn sie noch so sorgfältig gereinigt wird, noch Spuren von Phosphorwasserstoff enthält. Die von mir benützte Jodwasserstoffsäure war mehrfach im Vakuum fraktioniert und trotzdem gab sie bei einem Blindversuche den typischen Phosphorsilberspiegel. Als der Versuch mit derselben Säure unter Einschaltung der verdünnten Gregor'schen Waschflüssigkeit wiederholt wurde, schied sich in der vorgelegten Silberlösung kein Phosphorsilber ab. Andrerseits haben Versuche gezeigt, daß Jodwasserstoffsäure, die nach dem gewöhnlichen Verfahren unter Verwendung von Phosphor dargestellt war und ungeachtet mehrfacher Fraktionierung im Vakuum noch geringe Mengen Phosphorwasserstoffes enthielt, eine Abscheidung von Phosphorsilber ergab, wenn aufgeschwemmter gereinigter Phosphor oder auch nur destilliertes Wasser als Waschflüssigkeit in Anwendung kam. Die günstige Wirkung der Arsenlösung wäre also so aufzufassen, daß die arsenige Säure den

[1] Zeitschrift für analyt. Chemie, *42*, 586 (1903).

[2] Monatshefte für Chemie, *6*, 993 (1885).

vorhandenen Phosphorwasserstoff unschädlich macht und es ist wahrscheinlich, daß die durch Vermittlung des vorhandenen Jod vorübergehend gebildete Arsensäure dabei eine Rolle spielt.

Ich habe nun nach einem neuen Verfahren, unter Vermeidung der Anwendung von Phosphor, eine absolut phosphorfreie Jodwasserstoffsäure in folgender Weise hergestellt. Ameisensäure wurde mit Jod (nach dem Verhältnis $J_2 + HCO_2H = 2HJ + CO_2$) am Rückflußkühler solange im Sieden erhalten, bis der größte Teil des Jod aufgebraucht war. Zwischen das Siedekölbchen und den Rückflußkühler war ein Extraktionsapparat mit Hahn (siehe beistehende Zeichnung) eingeschaltet, durch welche Anordnung man erreichte, daß das wegsublimierende Jod durch die im Kühler kondensierten Ameisensäuredämpfe immer wieder in das Kölbchen zurückgespült wurde. Für eine Darstellung in größerem Maßstabe ist dieses Verfahren allerdings etwas zeitraubend. Im vorliegenden Falle wurde aber damit der Zweck erreicht, absolut phosphorfreie Jodwasserstoffsäure zu gewinnen. Dieselbe wurde mehrmals im Vakuum umdestilliert. Bei einem Blindversuch, in welchem das Zeisel'sche Verfahren befolgt, der amorphe Phosphor jedoch vorher durch Kochen mit einer 20prozentigen Salpetersäure von Phosphorwasserstoff und niederen Oxyden befreit worden war, wurde keine Abscheidung von Phosphorsilber in der vorgelegten Silberlösung bemerkt. Eine Wiederholung des Versuches mit nicht besonders gereinigtem Phosphor von derselben Qualität, wie der zu den früher erwähnten Versuchen verwendete, ergab aber auch keinen Phosphorsilberspiegel, ein Beweis, daß wenigstens bei meinen Versuchen, die beobachtete Phosphorsilberabscheidung nicht auf die Zeisel'sche Waschflüssigkeit, sondern auf die Verunreinigung der Jodwasserstoffsäure mit Phosphorwasserstoff zurückzuführen ist.



Um die Grenze der Wirkung der Gregor'schen Arsenlösung kennen zu lernen, habe ich einen direkten Versuch mit Phosphorwasserstoff angestellt.

Zu diesem Behufe wurde ein Gemisch von Kohlendioxyd und Phosphorwasserstoff zunächst durch einen mit Wasser gefüllten Geißler'schen Kugelapparat und dann in eine Silbernitratlösung geleitet. Schon die erste Gasblase veranlaßte die Abscheidung von Phosphorsilber. Wurde der Kugelapparat jedoch, statt mit Wasser, mit der Gregor'schen Waschflüssigkeit gefüllt, so trat die Bildung von Phosphorsilber nicht sofort sondern erst nach dem Eintreten der fünften oder sechsten Gasblase ein. Ich habe nun weiter nachgewiesen, daß die Aufnahmsfähigkeit der Waschflüssigkeit durch einen geringen Zusatz von Arsensäure zur Gregor'schen Waschflüssigkeit erhöht wird. So konnten bei einem Zusatz von einem Gewichtsteil Arsensäure zu 100 Raumteilen der Lösung zwölf bis fünfzehn Blasen von Phosphorwasserstoff in die vorgelegte Silberlösung eintreten, ehe eine Ausscheidung von Phosphorsilber bemerkt wurde.

Dadurch erscheint die Benützung der Arsenlösung als Waschflüssigkeit in einem neuen Licht und sie wird sich in allen jenen wohl häufigen Fällen empfehlen, wo die Jodwasserstoffsäure noch geringe Spuren von Phosphorwasserstoff enthält, während dort, wo dies nicht der Fall ist, wie die Versuche zeigen, die Anwendung besonders von gereinigtem amorphen Phosphor unbedenklich erscheint.

Faßt man die vorstehenden Resultate zusammen, so ergibt sich, daß es wünschenswert ist, bei den Alkoxylbestimmungen Jodwasserstoffsäure zu verwenden, die vollkommen frei von Phosphorwasserstoff ist und es empfielt sich daher, bei der Darstellung derselben eine Methode zu wählen, bei welcher die Benützung von Phosphor ganz vermieden wird. Ist die Jodwasserstoffsäure in dieser Beziehung tadellos, dann dürfte es ziemlich gleichgültig sein, ob man nach dem Zeisel'schen oder nach dem in der angegebenen Weise korrigierten Gregor'schen Verfahren arbeitet. Enthält die Jodwasserstoffsäure jedoch noch geringe Mengen von Phosphorwasserstoff, dann wird die Gregor'sche Waschflüssigkeit, vorausgesetzt, daß sie nicht mehr als ein bis zwei Prozent Arsenigsäureanhydrid enthält, Vorteile bieten.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abteilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere, sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIII. BAND. II. UND III. HEFT.

JAHRGANG 1904. — FEBRUAR UND MÄRZ.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.



WIEN, 1904.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 2. und 3. Heftes Februar und März 1904 des CXIII. Bandes, Abteilung IIb der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Preis des ganzen Heftes: 1 K 70 h = 1 Mk. 70 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIII. BAND. II. HEFT.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Über die Chromate von Zink und Cadmium

von

Max Gröger.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Wien, I.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1904.)

Die bei einer früheren Untersuchung[1] zuerst beobachtete Verschiedenheit des Verhaltens der Chromate von Kalium, Natrium und Ammonium bei der Fällung von Kupfersalzlösungen ließ es lohnend erscheinen, die Wirkung dieser Fällungsmittel auch an anderen Metallsalzlösungen zu erproben. Im nachfolgenden seien die bei der Fällung von Zink- und Cadmiumsalzen mit Alkalichromaten gemachten Beobachtungen beschrieben. Um Wiederholungen zu vermeiden, sei hier im voraus bemerkt, daß alle Versuche, bei denen im folgenden nähere Angaben über Konzentration und Temperatur der verwendeten Lösungen fehlen, mit äquivalentnormalen Lösungen bei Zimmertemperatur ausgeführt wurden.

1. Zinkchlorid und Kaliumchromat.

Zur Bereitung der Zinklösung wurde die berechnete Menge einer konzentrierten klaren Lösung von reinem Zinkchlorid von gewichtsanalytisch bestimmtem Zinkgehalt im Literkolben fast bis zur Marke mit Wasser verdünnt; es schied sich dabei etwas basisches Zinkchlorid aus, das durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure eben in Lösung gebracht wurde. Die nach dem Auffüllen bis zur Marke und Durch-

---

1 Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CXII, Abt. II b, Mai 1903, p. 263.

mischen erhaltene klare Zinkchloridlösung trübte sich bei weiterem Verdünnen mit Wasser nicht mehr.

Die Lösung des Kaliumchromates wurde mit gewogenen Mengen des reinen trockenen kristallisierten Salzes hergestellt. Beim Vermischen der Kaliumchromat- und Zinkchloridlösung in beliebigem Verhältnisse bildet sich stets ein gelber, körniger, sich rasch absetzender Niederschlag und eine orangegelbe Lösung. Zunächst wurden die mit Zinksalzüberschuß erhaltenen Niederschläge untersucht.

Ein aus zwei Volum der Zinkchlorid- und ein Volum der Kaliumchromatlösung erhaltener Niederschlag wurde gleich nach der Fällung zu gleichen Teilen *a)* auf gehärtetem Filter abgesaugt und ohne auszuwaschen auf porösen Ton gestrichen. *b)* auf dem Filter vor der Pumpe mit kaltem Wasser chloridfrei gewaschen und *c)* so lange mit erneuten Mengen kochenden Wassers digeriert, als im Dekantat noch Chromsäure nachweisbar war. Die Analyse der im Wasserbadtrockenschranke getrockneten Niederschläge ergab:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	ZnO	K_2O	CrO_3	ZnO :	K_2O :	CrO_3
für *a*	37·12	10·79	46·08	1	0·251	1·010
» *b*	38·02	10·56	45·57	1	0·239	0·975
» *c*	67·15	0·18	21·11	1	0·002	0·255.

Daraus geht hervor, daß trotz des großen Zinksalzüberschusses, der bei der Fällung zur Anwendung kam, eine Kaliumverbindung ausfällt, die durch rasches Auswaschen mit kaltem Wasser nur wenig verändert wird. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $4ZnO.K_2O.4CrO_3.3H_2O$.

Durch andauernde Behandlung mit heißem Wasser hinterläßt die Verbindung schließlich das unlösliche basische Zinkchromat $4ZnO.CrO_3.3H_2O$ oder $ZnCrO_4.3Zn(OH)_2$, ein dunkelgelbes lockeres Pulver, während gleichzeitig vorwiegend Kaliumbichromat, daneben aber auch Zinkchromat in Lösung geht.

Um den Einfluß der Konzentration der zur Fällung verwendeten Lösungen auf die Zusammensetzung des ausfallenden Kaliumzinkchromates zu untersuchen, wurden

d) unter Beibehaltung desselben Volumverhältnisses Dreifachnormallösungen verwendet. Der sogleich nach der Fällung wie früher mit kaltem Wasser rasch ausgewaschene Niederschlag enthielt, bei 100° getrocknet:

Prozente			Molekularverhältnis		
ZnO	K_2O	CrO_3	ZnO :	K_2O :	CrO_3
37·99	10·67	45·68	1	0·243	1

hatte also dieselbe Zusammensetzung wie der aus Einfachnormallösungen erhaltene.

Beim Glühen gibt das Kaliumzinkchromat Sauerstoff ab und hinterläßt einen Rückstand, aus welchem Wasser neutrales Kaliumchromat auszieht, unter Zurücklassung von unlöslichem braunvioletten Zinkchromit. Der wässerige Auszug des Glührückstandes enthält fast genau ein Viertel der in der Ausgangssubstanz vorhandenen Chromsäuremenge. Es wurden gefunden:

	Prozente CrO_3		
	insgesamt	nach dem Glühen wasserlöslich	Quotient
in *a*..	46·08	11·45	4·02
» *b*..	45·57	11·21	4·06
» *d*..	45·68	11·32	4·03

Die Zersetzung erfolgt also nach der Gleichung:

$$2\,(4\,ZnO.K_2O.4\,CrO_3.3\,H_2O) = 2\,K_2CrO_4 + (8\,ZnO + 3\,Cr_2O_3) + O_9 + 6\,H_2O.$$

Die Menge des Glührückstandes berechnet sich daraus zu 85·57%; gefunden wurden: für *a)* 85·96, für *b)* 85·99 und für *d)* 86·11%.

Nun wurden Fällungen mit Chromatüberschuß vorgenommen. Ein Niederschlag aus zwei Volum Kaliumchromat- und ein Volum Zinkchloridlösung wurde gleich nach der Fällung, so wie eben angeführt, zum Teil *a)* ohne Auswaschen auf Ton gestrichen, *b)* auf dem Filter rasch mit kaltem Wasser chloridfrei gewaschen und *c)* mit kochendem Wasser behandelt, bis das Dekantat chromsäurefrei geworden. Bei 100° getrocknet enthielt:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	ZnO	K_2O	CrO_3	ZnO :	K_2O	: CrO_3
a...	33·88	15·46	45·55	1	0·394	1·094
b...	34·11	14·84	44·73	1	0·376	1·067
c...	68·34	0·18	19·85	1	0·002	0·236

Der Niederschlag ist nur wenig chromsäure-, aber bedeutend kalireicher als der aus gleich konzentrierter Lösung mit Zinksalzüberschuß dargestellte. Durch rasches Auswaschen mit kaltem Wasser wird er nur wenig verändert, durch andauernde Behandlung mit kochendem Wasser gibt er wieder das basische Zinkchromat $ZnCrO_4 . 3Zn(OH)_2$ als unlöslichen Rückstand.

Die Konzentration der aufeinanderwirkenden Lösungen hat bei Anwendung eines Chromatüberschusses im Gegensatz zu der eines Zinksalzüberschusses einen sehr bedeutenden Einfluß auf die Zusammensetzung des Niederschlages. Dreifachnormallösungen von Kaliumchromat und Zinkchlorid, im Volumsverhältnisse 2 : 1 gemischt, gaben eine Fällung, die nach raschem Auswaschen mit kaltem Wasser, bei 100° getrocknet

Prozente			Molekularverhältnis		
ZnO	K_2O	CrO_3	ZnO :	K_2O :	CrO_3
31·20	17·54	46·89	1	0·486	1·222

enthielt, also bedeutend kali- und chromsäurereicher als die auf gleiche Weise aus Einfachnormallösungen erhaltene war.

Die mit Chromatüberschuß erzeugten Niederschläge sind viel tiefer gelb als die mit Zinksalzüberschuß dargestellten; bleiben sie aber mit der Mutterlauge längere Zeit in Berührung, so nehmen sie allmählich die zitronengelbe Färbung und auch die Zusammensetzung dieser an. Ein aus zwei Volum Kaliumchromat- und ein Volum Zinksalzlösung gewonnener Niederschlag enthielt, nachdem er zwei Wochen mit der Mutterlauge in Berührung geblieben und dann durch porösen Ton von dieser größtenteils befreit worden war, nach dem Trocknen

Prozente			Molekularverhältnis		
ZnO	K_2O	CrO_3	ZnO :	K_2O :	CrO_3
37·30	11·31	46·63	1	0·262	0·995.

Nach diesen Versuchen scheint die Wirkung eines Überschusses von Kaliumchromat darin zu bestehen, daß dieses der primär entstehenden Verbindung $4ZnO.K_2O.4CrO_3.3H_2O$ Chromsäure entzieht, unter Bildung eines stärker basischen Chromates, welches im Entstehungszustande eine der austretenden Chromsäuremenge entsprechende Menge Kaliumchromat (vielleicht auch Kaliumbichromat) absorbiert, unter geringer Steigerung des Chromsäure- und bedeutender des Kaligehaltes. Die Annahme, daß hier nur Absorption und nicht eigentliche chemische Bindung des Kaliumchromates vorliegt, läßt auch die mit der Konzentration der Lösungen stark wechselnde Zusammensetzung des Niederschlages und den allmählichen Übergang in die stabilere Verbindung $4ZnO.K_2O.4CrO_3.3H_2O$ erklärlich erscheinen.

Philippona und Prüssen[1] haben Kaliumzinkchromat durch allmähliches Eingießen von Zinksulfatlösung in einen großen Überschuß von Kaliumchromat und darauffolgendes Auswaschen bis zur vollständigen Entfernung der Sulfate aus Filtrat und Niederschlag dargestellt. Sie geben dafür die Formel $5ZnO.K_2O.4CrO_3.6H_2O$. Die von ihnen eingeschlagene Methode der Analyse der Verbindung — Trennung von Zink und Chrom durch Kochen der Lösung des Chromates in sehr verdünnter Salzsäure mit überschüssigem Natriumcarbonat — ist ungenau, sie läßt den Gehalt an Zink zu hoch, an Chrom zu niedrig erscheinen. Nach Freese[2] ist die Verbindung ein Doppelsalz von Kaliumbichromat und viertelchromsaurem Zink ($K_2Cr_2O_7 + Zn_4CrO_7 + 3H_2O$), in welche Komponenten sie nach ihm bei der Einwirkung kochenden Wassers zerfällt. Ein solch glatter Zerfall findet jedoch keineswegs statt, bei wiederholtem Auskochen des Niederschlages mit Wasser geht zwar anfangs vorwiegend Kaliumbichromat in Lösung, immer aber auch etwas Zinkchromat, in den späteren Waschwässern überwiegt letzteres. Im Waschwasser kommt auch nach Abzug einer dem Kaliumbichromat entsprechenden Chromsäuremenge auf die gleiche

[1] Annalen der Chemie und Pharmazie, 149, p. 92 (1869).

[2] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 1869, p. 478.

Menge Zinkoxyd viel mehr Chromsäure als im Niederschlag, so daß aus der Zusammensetzung des schließlich verbleibenden viertelchromsauren Zinks $4ZnO.CrO_3.3H_2O$ kein Schluß auf die ursprüngliche Zusammensetzung des Kaliumzinkchromates gezogen werden kann.

Bei der behufs Nachprüfung dieser Angaben wiederholten Darstellung der Verbindung aus Zinksulfat ergab sich, daß bei Anwendung eines Chromatüberschusses die Zusammensetzung des Niederschlages wieder sehr von der Konzentration der verwendeten Lösungen abhängig ist und daß er bei Benützung eines Zinksulfatüberschusses sulfalthaltig wird. Eine Fällung aus zwei Volum Zinksulfat- und ein Volum Kaliumchromatlösung enthielt, nachdem mit kaltem Wasser nur so lange ausgewaschen worden, bis im Filtrat Sulfat nicht mehr nachgewiesen werden konnte, neben 40·78% CrO_3 3·51% SO_3.

Eben, um diesen (schon bei der Darstellung des Kaliumkupferchromates beobachteten) teilweisen Ersatz der Chromsäure durch Schwefelsäure zu vermeiden, wurden in vorliegender Arbeit nicht die Sulfate, sondern die Chloride der Metalle zur Darstellung der Chromate verwendet.

2. Zinkchlorid und Natriumchromat.

Sulfatfreie Natriumchromatlösung wurde durch Vermischen berechneter Mengen der Lösungen von reinem schwefelsäurefreien Chromtrioxyd und Natriumcarbonat dargestellt.

Die Lösung des Zinkchlorids wurde mit der des Natriumchromates *a)* im Volumverhältnisse 2 : 1, *b)* im Volumverhältnisse 1 : 2 gemischt. In beiden Fällen entstand ein sehr voluminöser gelber Niederschlag. Da wegen der schleimigen Beschaffenheit der Niederschläge an eine zur Ermittlung ihrer ursprünglichen Zusammensetzung hinreichend weitgehende Entfernung der Mutterlauge durch bloßes Aufstreichen auf porösen Ton nicht zu denken war, so wurden sie vor der Saugpumpe mit kaltem Wasser zehnmal unter jedesmaligem Vollgießen des Filters ausgewaschen. Die zuletzt ablaufenden

Waschwässer waren fast farblos. Nach dem Trocknen im Wasserbadtrockenschrank enthielt:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	ZnO	Na_2O	CrO_3	ZnO :	Na_2O :	CrO_3
a	..67·33	0·08	21·18	1	0·002	0·255
b	..68·17	0·22	19·80	1	0·004	0·237.

Eine dem Kaliumzinkchromat analoge Natriumverbindung entsteht also dabei nicht, sondern ein basisches Zinkchromat, welches mit dem aus Kaliumzinkchromat durch kochendes Wasser erhaltenen gleiche Zusammensetzung ($4ZnO.CrO_3.3H_2O$) besitzt, aber, getrocknet, nicht wie dieses ein lockeres Pulver, sondern eine hornartige Masse bildet.

3. Zinkchlorid und Ammoniumchromat.

Die zu den folgenden Versuchen angewendete Ammoniumchromatlösung wurde durch Vermischen berechneter Mengen von Lösungen reinen schwefelsäurefreien Chromtrioxydes mit Ammoniak bereitet.

Zinkchlorid gab damit einen dunkelgelben körnigen Niederschlag. Ein solcher Niederschlag aus zwei Volum Zinkchlorid- und ein Volum Chromatlösung wurde gleich nach der Fällung *a)* auf porösem Ton von der anhaltenden Mutterlauge möglichst befreit, *b)* auf dem Filter vor der Saugpumpe mit kaltem Wasser bis zur Entfernung der löslichen Chloride rasch ausgewaschen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Niederschläge ergab:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	ZnO	$(NH_4)_2O$	CrO_3	ZnO :	$(NH_4)_2O$:	CrO_3
für *a*	..43·27	7·75	43·77	1	0·279	0·822
» *b*	..51·22	5·24	36·37	1	0·159	0·577.

Der ausfallende Niederschlag ist also wieder eine Ammoniumverbindung trotz des großen Zinksalzüberschusses, der angewandt wurde. Schon kurze Berührung mit dem Waschwasser bedingt starke Zersetzung der Verbindung.

Ein durch Fällung von zwei Volum Ammoniumchromat- und ein Volum Zinkchloridlösung erhaltener, *c)* durch porösen Ton, *d)* durch Auswaschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge getrennter Niederschlag enthielt, bei 100° getrocknet:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	ZnO	$(NH_4)_2O$	CrO_3	ZnO :	$(NH_4)_2O$:	CrO_3
c	37·40	11·74	48·29	1	0·489	1·050
d	37·27	11·64	47·65	1	0·486	1·042.

Dieser aus Chromatüberschuß erhaltene, tief orangegelb gefärbte Niederschlag wird durch rasches Auswaschen mit kaltem Wasser nur wenig verändert. Er ist bedeutend reicher an Chromsäure und Ammonium als der mit Zinksalzüberschuß dargestellte.

Um festzustellen, ob auch hier bei längerer Berührung mit der Mutterlauge, so wie bei dem auf analoge Art dargestellten Kaliumzinkchromat, eine Änderung der Zusammensetzung eintritt, wurden *e)* mit Zinkchlorid, *f)* mit Ammoniumchromatüberschuß dargestellte Niederschläge erst drei Wochen nach der Fällung von der Mutterlauge durch Aufstreichen auf Ton möglichst befreit und ohne auszuwaschen getrocknet und analysiert. Es enthielt:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	ZnO	$(NH_4)_2O$	CrO_3	ZnO :	$(NH_4)_2O$:	CrO_3
e	43·33	7·85	44·02	1	0·282	0·826
f	35·72	12·40	49·00	1	0·541	1·115.

Die Änderung war geringfügig.

Das mikroskopische Bild der Niederschläge blieb während der Dauer des Versuches unverändert. Der mit Zinksalzüberschuß gefällte Niederschlag *e)* bestand aus mehr oder weniger trüben kugeligen Aggregaten und Trümmern solcher, der mit einem Überschuß von Ammoniumchromat dargestellte Niederschlag *f)* aus ganz klaren durchsichtigen dunkelgelben Kügelchen. Ob ersterer eine einheitliche Verbindung darstellt, ist zweifelhaft, eine einigermaßen wahrscheinliche Formel berechnet sich aus dem Ergebnisse der Analyse nicht, seine

Zusammensetzung entspricht auch nicht derjenigen der Kaliumverbindung, die auf gleiche Art erhalten worden. Letzterer aber dürfte nach dem Aussehen unter dem Mikroskope wohl eine einheitliche Verbindung sein, welcher, mit Rücksicht auf die Unvollständigkeit der Entfernung der Mutterlauge durch den porösen Ton, die Formel $2ZnO.(NH_4)_2O.2CrO_3.H_2O$ beigelegt werden kann.

Bei stärkerem Erhitzen dieser Verbindung findet plötzliche Zersetzung statt, wobei ein schwarzgrauer, pulveriger, aus Zinkoxyd und Zinkchromit bestehender Rückstand verbleibt, der durch die heftige Gasentwicklung (Stickstoff und Wasserdampf) großenteils verstäubt wird:

$$2ZnO.(NH_4)_2O.2CrO_3.H_2O = (2ZnO + Cr_2O_3) + N_2 + 5H_2O.$$

4. Cadmiumchlorid und Kaliumchromat.

Käuflich bezogenes, angeblich reines Cadmiumchlorid erwies sich stets als zinkhaltig. Zur Gewinnung eines zinkfreien Salzes wurde käufliches hellgelbes Cadmiumsulfid in heißer konzentrierter Salzsäure gelöst, die Lösung nach dem Verdünnen filtriert und mit einem großen Überschusse von reinem Ammoniumcarbonat gefällt. Nach längerer Digestion wurde das ausgefallene Cadmiumcarbonat abfiltriert, durch sorgfältiges Auswaschen von der zinkhaltigen Mutterlauge getrennt, getrocknet, durch Glühen in das Oxyd und dieses durch Salzsäure in das Chlorid übergeführt, welches zur Bereitung der Normallösungen diente.

Kaliumchromat gibt mit Cadmiumchlorid körnigkristallinische kanariengelbe Niederschläge. Wieder wurde ein Niederschlag aus zwei Volum Cadmiumchlorid- und ein Volum Kaliumchromatlösung *a)* durch porösen Ton, *b)* durch Auswaschen mit kaltem Wasser, bis das Filtrat chlorfrei geworden, von der Mutterlauge getrennt und ebenso die Fällungen *c)* und *d)* aus ein Volum Cadmiumchlorid- und zwei Volum Kaliumchromatlösung behandelt. Nach dem Trocknen bei 100° enthielt:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	CdO	K_2O	CrO_3	CdO :	K_2O :	CrO_3
a	48·13	9·09	37·06	1	0·257	0·988
b	48·38	8·88	37·21	1	0·249	0·987
c	47·19	9·61	37·50	1	0·277	1·019
d	48·30	8·91	37·45	1	0·251	0·994.

Das ausgefallene Chromat ist wieder eine Kaliumverbindung, ihre Zusammensetzung entspricht, gleichgültig, ob bei der Bildung das Cadmiumsalz oder das Chromat im Überschusse vorhanden war, der Formel $4\,CdO.K_2O.4\,CrO_3.\ 3H_2O$.

Preis und Raymann[1] stellten Kaliumcadmiumchromat durch Vermischen der Lösungen von 10 *g* kristallisiertem Cadmiumsulfat und 7·6 *g* Kaliumchromat, Abgießen der Mutterlauge vom kristallinisch gewordenen Niederschlage, einmaliges Abspülen mit kaltem Wasser, Pressen zwischen Filtrierpapier und Trocknen her. Sie geben ihm die Formel $3CdO.K_2O.3CrO_3.3H_2O$. Nach den bei der Darstellung der Chromate von Kupfer und Zink aus den Sulfaten gemachten Erfahrungen war es naheliegend, in einem so dargestellten Präparat einen Gehalt an Schwefelsäure zu vermuten, welche Vermutung eine Nachprüfung des Verfahrens wünschenswert erscheinen ließ.

Es wurden 10 *g* kristallisiertes Cadmiumsulfat $3CdSO_4.8H_2O$ und 7·6 *g* Kaliumchromat in äquivalentnormaler Lösung gemischt, nach zwei Tagen der grobkörnige kristallinische Niederschlag zu gleichen Teilen *a)* auf gehärtetem Filter abfiltriert, abgesaugt und ohne Auswaschen auf porösen Ton gestrichen, *b)* vor der Saugpumpe auf dem Filter mit kaltem Wasser nur so lange gewaschen, bis das Filtrat sulfatfrei ablief. Die Analyse der getrockneten Präparate gab:

			berechnet für	
Prozente	für *a*	für *b*	$3CdO.K_2O.3.CrO_3.3H_2O$,	$4CdO.K_2O.4.CrO_3.3H_2O$
CdO	48·13	48.34	46·20	48·36
K_2O	9·28	9·18	11·31	8·88
CrO_3	36·37	36·36	36·01	37·71
SO_3	—	1·02	0·00	0·00
H_2O	—	5·20	6·48	5·09.

[1] Sitzungsber. der k. böhm. Ges. der Wissenschaften, Prag, 1879, p. 512.

Demnach ist das aus Sulfat erhaltene Kaliumcadmiumchromat mit dem aus Chlorid dargestellten wohl identisch. Bei Anwendung äquivalenter Mengen beider Salze wird nur ein geringer Teil der Chromsäure durch Schwefelsäure vertreten. Ein von löslichen Sulfaten durch Auswaschen mit kaltem Wasser befreiter Niederschlag aus zwei Äquivalenten Cadmiumsulfat und ein Äquivalent Kaliumchromat enthielt neben 35·31% CrO_3 1·52% SO_3.

Durch kochendes Wasser wird Kaliumcadmiumchromat viel langsamer zersetzt als Kaliumzinkchromat. Ein aus 50 *cm*³ Cadmiumchlorid- und 50 *cm*³ Kaliumchromatlösung dargestellter Niederschlag wurde drei Tage lang auf kochendem Wasserbade mit je 250 *cm*³ Wasser vierundzwanzigmal, also im ganzen mit 6 *l* Wasser, durch Dekantation ausgewaschen. Die ersten tiefgelben Dekantate enthielten Kaliumbichromat, die späteren blaßgelben nicht, alle aber waren cadmiumhaltig. Zum Schlusse konnte ein Schwächerwerden der Gelbfärbung der aufeinanderfolgenden Dekantate nicht mehr wahrgenommen werden, so daß es den Anschein hatte, als ob das zurückbleibende kaliumfreie basische Cadmiumchromat als solches in kleiner Menge unzersetzt in Lösung ginge. Das Auswaschen wurde darum unterbrochen. Der ungelöste Rückstand, der nach dem Trocknen ein zitronengelbes lockeres Pulver bildete, enthielt:

Prozente			Molekularverhältnis		
CdO	CrO_3	H_2O (a. d. Diff.)	CdO :	CrO_3 :	H_2O
67·04	23·00	9·96	1	0·44	1·06

und gab 84·53% Glührückstand (CdO und Cr_2O_3).

100 *cm*³ des filtrierten letzten Dekantates enthielten 0·005 *g* CrO_3 und gaben 0·0085 *g* Glührückstand. Auf dieselbe Menge Glührückstand kommt also im Dekantat eine bedeutend größere Menge Chromsäure als im Ungelösten, woraus hervorgeht, daß das basische Cadmiumchromat nicht unverändert, sondern unter Abspaltung von Chromsäure in Lösung geht. Die Ableitung einer Formel für dasselbe aus obiger Analyse ist untunlich, da die zum Schluß sehr langsam verlaufende Zersetzung durch Wasser nicht zu Ende geführt worden. Die

Verschiedenheit der von Freese (a. a. O.) und Malaguti und Sarzeau[1] für das auf gleiche Weise dargestellte basische Cadmiumchromat angegebenen Formeln $2CdO.CrO_3.H_2O$ beziehungsweise $5CdO.2CrO_3.8H_2O$ ist jedenfalls durch eine verschieden lange Dauer der Einwirkung kochenden Wassers bei ihren Versuchen zu erklären.

Die im Vergleich mit Zinkchromat weit größere Beständigkeit des Cadmiumchromates zeigt sich auch bei starkem Glühen. Kaliumcadmiumchromat gibt dabei eine Schmelze von schmutziggrüner Färbung. Während Wasser aus dem Glührückstande der Zinkverbindung das gesamte Kalium als normales Chromat mit Leichtigkeit auszieht und einen von Chromat freien Rückstand hinterläßt, wirkt es auf den Glührückstand der Cadmiumverbindung nur schwierig ein, es geht dabei sowohl Kalium als auch Cadmium als Chromat in Lösung. Der ungelöst bleibende Teil gibt mit verdünnter Schwefelsäure, unter Zurücklassung von grünem Chromoxyd, eine gelbe chromathaltige Lösung.

5. Cadmiumchlorid und Natriumchromat.

Beim Vermischen der Lösungen von Cadmiumchlorid und Natriumchromat bei gewöhnlicher Temperatur entsteht nur eine geringe Menge eines blaßgelben, anfangs flockigen, bald aber körnig werdenden Niederschlages, während die Hauptmenge des Cadmiums in Lösung bleibt.

Durch Vermischen von Cadmiumchlorid- mit Natriumchromatlösung im Volumverhältnisse *a)* 2 : 1 und *b)* 1 : 2 wurden zwei Niederschläge dargestellt, die nach 24 Stunden abfiltriert, abgesaugt und ungewaschen auf dem Filter trocknen gelassen wurden. Ein drittes Präparat *c)* wurde durch rasches Auswaschen des ersten mit kaltem Wasser bereitet. Es enthielt:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	CdO	Na_2O	CrO_3	CdO :	Na_2O :	CrO_3
a......	66·41	1·33	8·07	1	0·041	0·156
b......	61·18	1·95	12·62	1	0·065	0·265
c......	69·97	0·00	4·25	1	0	0·077.

[1] Annales de Chimie et de Physique [3], 9, p. 431.

Die Analysen zeigen, daß eine Natriumverbindung nicht entsteht. Der Niederschlag ist ein stark basisches Cadmiumchromat, welches beim Auswaschen leicht Chromsäure verliert. Der an der Luft getrocknete, ganz blaß schwefelgelbe lockere Niederschlag *c)* enthielt Cadmiumcarbonat, muß also ursprünglich neben basischem Chromat schon freies Cadmiumhydroxyd enthalten haben, welches aus der Luft Kohlendioxyd aufnehmen konnte; außerdem war er durch geringe Mengen basischen Cadmiumchlorides (1·02% Cl) verunreinigt.

Die klaren orangegelben Filtrate von der Bereitung der Niederschläge geben beim Erhitzen einen starken gelben, flockigen Niederschlag, der beim Abkühlen und Durchschütteln allmählich wieder in Lösung geht. Um das Verhalten des Natriumchromates mit dem des Kaliumchromates gegen Cadmiumchlorid bei höherer Temperatur zu vergleichen, wurden 50 cm^3 Cadmiumchlorid- und 50 cm^3 Natriumchromatlösung heiß gemischt und auf kochendem Wasserbad wieder drei Tage lang mit je 250 cm^3 heißen Wassers 24 mal durch Dekantation ausgewaschen. Auch dabei konnte zum Schluß ein Schwächerwerden der Gelbfärbung der aufeinanderfolgenden Dekantate nicht mehr wahrgenommen werden. Der ungelöste Rückstand war getrocknet heller gelb und viel lockerer als der mit Kaliumchromat dargestellte; er enthielt:

Prozente			Molekularverhältnis		
CdO	CrO_3	H_2O (a. d. Diff.)	CdO :	CrO_3 :	H_2O
68·17	18·18	13·65	1	0·342	1·428

und gab 82% Glührückstand (CdO und Cr_2O_3). Daß dieses stärkerbasische wasserreichere Cadmiumchromat noch nicht das Endprodukt der Einwirkung kochenden Wassers auf die ursprüngliche Fällung darstellt, ergab die Untersuchung des letzten Dekantates. 100 cm^3 davon gaben 0·0092 *g* Glührückstand und enthielten 0·0058 *g* CrO_3; es war somit relativ chromsäurereicher als das Ungelöste. Von der Aufstellung einer Formel für dieses basische Salz ist deshalb wieder abzusehen.

6. Cadmiumchlorid und Ammoniumchromat.

Beim Vermischen der Lösungen von Cadmiumchlorid und Ammoniumchromat bleibt die Flüssigkeit anfangs klar, bald aber beginnt die Ausscheidung eines dunkelgelben kristallinischen Niederschlages. Unter dem Mikroskop zeigt sich, daß er aus schiefwinkeligen kurzen Prismen besteht, die namentlich bei den mit Cadmiumchloridüberschuß erhaltenen Fällungen klar und durchsichtig, schön und regelmäßig entwickelt sind.

Ein Niederschlag *a)* und zwei Volum Cadmiumchlorid- und ein Volum Ammoniumchromatlösung wurde 24 Stunden nach der Fällung abfiltriert und durch Aufstreichen auf porösen Ton von der Hauptmenge der anhaftenden Mutterlauge getrennt, ein ebenso dargestelter Niederschlag *b)* mit kaltem Wasser auf dem Filter ausgewaschen, bis das Filtrat chlorfrei geworden, ein dritter Niederschlag *c)* aus ein Volum Cadmiumchlorid- und zwei Volum Chromatlösung ohne Auswaschen auf Ton gestrichen. Nach dem Trocknen bei 100° enthielt:

	Prozente			Molekularverhältnis		
	CdO	$(NH_4)_2O$	CrO_3	CdO :	$(NH_4)_2O$:	CrO_3
a......	50·32	5·33	38·11	1	0·261	0·972
b......	50·34	5·30	38·25	1	0·259	0·975
c......	49·86	5·52	39·11	1	0·273	1·010.

Das ausgefallene Chromat ist also wieder eine Ammoniumverbindung. Seine Zusammensetzung ist unabhängig davon, ob die Bildung im Cadmiumsalz- oder Chromatüberschuß stattfindet. Durch schnelles Auswaschen mit kaltem Wasser wird die Zusammensetzung des Niederschlages kaum geändert, sie entspricht der Formel $4CdO.(NH_4)_2O.4CrO_3.3H_2O$.

Bei andauernder Behandlung des Niederschlages mit kochendem Wasser, die genau so ausgeführt worden, wie oben beschrieben, zeigte sich dieselbe Erscheinung, wie bei den mit Kalium- und Natriumchromat aus Cadmiumchlorid erhaltenen Fällungen, die Abnahme der Gelbfärbung der aufeinanderfolgenden Auszüge ward immer geringer, das schließlich ungelöst gebliebene ammoniumfreie basische Cadmiumchromat enthielt:

Prozente			Molekularverhältnis		
CdO	CrO_3	H_2O (a. d. Diff.)	CdO :	CrO_3 :	H_2O
67·00	23·40	9·60	1	0·448	1·02.

Beim Glühen hinterläßt das Ammoniumcadmiumchromat einen grünlich graubraunen Rückstand, der Cadmiumoxyd und Chromoxyd enthält; Verstäubung tritt dabei nicht ein.

Alle in dieser und der eingangs erwähnten Arbeit bei der Fällung der Chloride von Kupfer, Zink und Cadmium mit Alkalichromaten gemachten Beobachtungen kurz zusammenfassend, läßt sich sagen:

1. Natriumchromat fällt natriumfreie basische Chromate, Kalium- und Ammoniumchromat hingegen geben Kalium- beziehungsweise Ammoniumdoppelchromate.

2. Die Zusammensetzung der Niederschläge ist im allgemeinen verschieden, je nachdem ein Überschuß des Schwermetallsalzes oder des Alkalichromates angewendet wird. Eine Ausnahme machen die Cadmiumdoppelchromate.

3. Beständiger sind zumeist die mit einem Überschuß des Schwermetalles erhaltenen Verbindungen. Von diesen zeigen die Salze

$$4CuO.\ K_2O.4CrO_3.3H_2O$$
$$4ZnO.\ K_2O.4CrO_3.3H_2O$$
$$4CdO.\ K_2O.4CrO_3.3H_2O$$
$$4CdO.\ (NH_4)_2O.4CrO_3.3H_2O$$

analoge Zusammensetzung, man kann sie als basische Salze der Monochromsäure H_2CrO_4, oder auch der Bichromsäure $H_2Cr_2O_7$ auffassen:

$$\begin{matrix} M \lt \begin{matrix} OH \\ \\ \end{matrix} \\ M \lt \begin{matrix} CrO_4 \\ CrO_4 - R \end{matrix} \end{matrix} + H_2O \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} M \lt \begin{matrix} OH \\ \\ \end{matrix} \\ M \lt \begin{matrix} O \\ Cr_2O_7 - R \end{matrix} \end{matrix} + H_2O$$

(M bedeute das zweiwertige Schwermetall, R das einwertige Alkalimetall).

4. Die mit Chromatüberschuß erhaltenen Fällungen zeigen meist eine von der Konzentration der verwendeten Lösungen abhängige Zusammensetzung und sind leichter veränderlich. Nur bei Zink ist der mit einem Überschuß von Ammoniumchromat gefällte Niederschlag beständiger, als der mit Zinkchloridüberschuß erhaltene und konnte für ihn die Formel

$$ZnO.(NH_4)_2O.2CrO_3.H_2O$$

oder

$$Zn\begin{cases} OH \\ CrO_4 - NH_4 \end{cases}$$

aufgestellt werden.

5. Alle diese Chromate werden durch Wasser zersetzt. Das Endprodukt der Einwirkung des Wassers ist bei den Chromaten des Kupfers $CuCrO_4.2Cu(OH)_2$, bei denen des Zinkes $ZnCrO_4.3Zn(OH)_2$, bei Cadmiumchromat wurde es noch nicht erreicht wegen der langen Zeit, welche die vollständige Zersetzung beansprucht.

Die in oben angeführten Beleganalysen gegebenen Zahlen wurden in folgender Art gewonnen:

Chromsäurebestimmung. Etwa 0·1 *g* des Chromates wurde in einem abgekühlten Gemisch von 2 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure und 50 cm^3 Wasser in einem mit eingeschliffenem Glasstöpsel verschließbaren Fläschchen gelöst, 1 *g* Jodkalium zugesetzt, das Fläschchen verschlossen, nach zehn Minuten mit ausgekochtem und wieder abgekühltem Wasser auf etwa 300 cm^3 verdünnt und das ausgeschiedene Jod mit Zehntelnormalthiosulfatlösung, unter Verwendung löslicher Stärke als Indikator, titriert.

Zinkbestimmung. Etwa 1 *g* der Substanz wurde im Platintiegel über blaugrüner Bunsenflamme bis zur Gewichtskonstanz geglüht, der Glührückstand mit heißem Wasser ausgezogen, solange noch Alkalichromat in Lösung ging, die Lösung verdampft und der Trockenrückstand gewogen. Durch Abzug des wasserlöslichen Teiles und einer dem vorherbestimmten Chromsäuregehalt entsprechenden Menge Chromoxyd vom Glührückstand wurde die Menge des Zinkoxydes gefunden.

Der Glührückstand des Ammoniumzinkchromates konnte wegen starken Verstäubens, welches auch bei vorsichtigstem Erhitzen eintrat, nicht unmittelbar bestimmt werden. Durch vorheriges Zumischen einer gewogenen Menge Zinkoxyd, Durchfeuchten mit Wasser und darauffolgendes Trocknen und Glühen ließ sich die Verstäubung vermeiden. Kontrollbestimmungen, bei welchen die Trennung des Zinkes vom Chrom durch Schmelzen mit Soda und Salpeter vorgenommen wurde, gaben für den Zinkgehalt die gleichen Werte, wurden aber wegen der starken Abnützung der Platintiegel durch die Schmelze nicht jedesmal ausgeführt.

Cadmiumbestimmung. Etwa 1 *g* des Chromates wurde mit 2 cm^3 Wasser und 2 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure durchfeuchtet, im bedeckten Becherglas langsam Alkohol zugetröpfelt, mit heißem Wasser auf 100 cm^3 verdünnt und bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das ausgefällte Cadmiumsulfid wurde nach der von Treadwell[1] beschriebenen Art in wasserfreies Cadmiumsulfat übergeführt und als solches gewogen.

Bestimmung von Kalium oder Natrium. Die salzsaure Lösung des Chromates wurde mit Alkohol reduziert, Cadmium durch Schwefelwasserstoff, Zink und Chrom durch Schwefelammonium ausgefällt. Das eingedampfte Filtrat wurde nach Verjagung des Salmiaks mit Schwefelsäure abgeraucht und die zurückbleibenden wasserfreien Alkalisulfate gewogen.

Ammoniumbestimmung. Aus der Lösung der Chromate in verdünnter Schwefelsäure wurde durch Kochen mit überschüssigem Ätzkali nach der von Reinitzer[2] beschriebenen, ebenso einfachen als zuverlässigen Arbeitsweise Ammoniak ausgetrieben und nach der jodometrischen Methode[3] bestimmt.

Die Untersuchung über das Verhalten der Alkalichromate gegen die Schwermetallchloride wird fortgesetzt.

---

[1] Lehrbuch der analytischen Chemie, 2. Auflage, 2. Bd., p. 130.

[2] Zeitschrift für angewandte Chemie, 1894, p. 574.

[3] Zeitschrift für angewandte Chemie, 1890, p. 353.

Zur Chemie des Fliegenpilzes (Amanita muscaria L.)

von

Dr. **Wilhelm Heinisch** und Dr. **Julius Zellner.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1904.)

Die eigentümlichen und bisher nicht aufgeklärten Ve schiedenheiten, welche zwischen dem natürlichen und de künstlichen Muscarin bestehen, haben uns veranlaßt, da Studium des ersteren in Angriff zu nehmen. Da nun aus de einschlägigen Literatur hervorgeht, daß eine wesentlich Schwierigkeit darin liegt, das im Fliegenpilze nur in geringe Menge vorkommende und mühsam isolierbare Muscarin in genügender Menge darzustellen, so haben wir bedeutende Quantitäten des Rohmaterials angekauft und in Arbeit genommen, um eine genauere Untersuchung des Muscarins zu ermöglichen. Bei dieser Gelegenheit gelangten wir natürlich auch in den Besitz größerer Mengen der anderen im Fliegenpilze enthaltenen Stoffe und glaubten auch die Untersuchung dieser in den Kreis unserer Betrachtung ziehen zu sollen, um so mehr als Vorversuche ergeben hatten, daß auf diesem verhältnismäßig wenig erforschten Gebiete der Pilzchemie noch eine Fülle interessanter Tatsachen festzustellen möglich ist.

In der vorliegenden ersten Mitteilung wollen wir über die Untersuchung der mineralischen und der in Petroläther löslichen Bestandteile des Fliegenpilzes berichten. Das Material stammte teils aus Obersteiermark (im Folgenden mit I bezeichnet) teils aus Südböhmens Granitgegend (II). 100 *g* der Pilze, gesammelt bei regenloser Witterung auf ziemlich

trockenem Waldboden, lieferten nach vollständigem Trocknen der dünngeschnittenen Stücke durch die Sonnenwärme 14 *g* trockenes Material. Dasselbe nahm jedoch nach längerem Liegen bei gewöhnlicher Temperatur wieder etwas Feuchtigkeit auf, so daß das Gewicht schließlich 14·9 *g* betrug. Mit solchem lufttrockenen Material wurde die Untersuchung begonnen.

Es enthält:

	I	II
Feuchtigkeit bei 110° bestimmt	13·89%	15·44%.
Daraus berechnet sich ein Wassergehalt der ursprünglichen Pilze	87·17%	87·40%

Da vollständige Analysen von Pilzaschen in nicht gar großer Zahl vorliegen,[1] so haben wir die quantitative[2] Untersuchung der Pilzasche nicht für überflüssig gehalten. Die Asche war in beiden Fällen von graugrüner Farbe und sehr hygroskopisch.

Der Aschengehalt betrug:

	I	II
Von der lufttrockenen Substanz	6·88%	7·21%
Von der bei 110° getrockneten Substanz	7·98%	8·53%
Von den frischen Pilzen	1·02%	1·05%

100 Teile der Asche enthalten bei:

	I	II
K	44·00	41·10
Na	0·24	0·58
Mg	1·37	1·25
Ca	0·53	0·21
Al	2·46	1·26
Fe	0·12	0·06
Mn	Spur	Spur
PO_4	23·13	20·77
SO_4	3·08	2·46

[1] Cailletet, Compt. rend. 82, 1205. — Fritsch, Archiv d. Pharmazie, 27, 193. — König, Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, 3. Aufl., II. Bd., p. 762.

[2] Eine qualitative Analyse der Fliegenpilzasche rührt von J. Kaiser (Dissert. Göttingen, 1862) her.

	I	II
Cl	6·88	6·41
SiO_3 (in Na_2CO_3 Lösliches)	0·88	7·38
Unlösliches, Sand, Glimmer etc.	5·87	8·33
CO_3, O, Verlust	11·44	10·19

Der erhebliche Prozentsatz an unlöslichen Bestandteilen und an Kieselsäure rührt von den während des Wachstumes aus dem Boden emporgehobenen, an dem Pilzkörper klebenden und von ihm eingeschlossenen Bodenpartikelchen her. Li, F, H_3BO_3 konnten in der Asche nicht nachgewiesen werden.

An dieser Stelle sei bemerkt, daß wir die Analyse II nach einem von uns teilweise modifizierten Verfahren ausgeführt haben, welches den Analysengang sehr vereinfacht und welches wir für die Analysen solcher Aschen als geeignet betrachten.

Die gewogene Probe wird mit HNO_3 zur Trockne gebracht, vom Unlöslichen und der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltriert. Hierauf wird im Filtrat die Phosphorsäure in gewöhnlicher Weise mit Ammonmolybdat gefällt; statt der nun folgenden recht umständlichen Abscheidung des Molybdäns haben wir das Filtrat vom Phosphorsäureniederschlag mit NH_3 behandelt, wobei $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ ausfallen, von den Hydroxyden abfiltriert und mit einem beträchtlichen Überschuß von Weinsäure versetzt. Durch Parallelversuche konnten wir uns überzeugen, daß auf diese Weise die Abscheidung von molybdänsaurem Calcium vermieden wird und daß es nun ganz einfach gelingt, das Ca mit NH_3 und $(NH_4)_2C_2O_4$ sowie im Filtrate das Mg wie gewöhnlich auszufällen.

Was die obigen Analysenergebnisse anbelangt, so bestätigen sie die auch bei anderen Pilzaschen gemachte Erfahrung, daß der Gehalt an Alkalien (in unserem Falle K) und Phosphorsäure sehr hoch, hingegen an Ca auffallend gering ist. Der Chlorgehalt ist bedeutend höher, als er sonst in Pilzen gefunden wurde.

Nach möglichster Zerkleinerung der zähen Pilzstückchen (wobei nach vielen mühsamen Versuchen sich am

besten eine Fleischschneidemaschine bewährte) wurde das Material mit Petroläther vom Siedepunkte 40 bis 70° durch 14 Tage in großen Flaschen digeriert. Der bräunlich gefärbte Auszug wurde filtriert, der Petroläther soweit als möglich am Wasserbade abdestilliert und der Rest des Lösungsmittels im Glyzerinbade unter Einleiten von CO_2 bei 130° abgetrieben.

Der so erhaltene Extrakt enthält hauptsächlich Fett neben geringen Mengen brauner, harziger Bestandteile und einem ätherischen Öl von starkem, namentlich beim Erwärmen hervortretenden charakteristischen Geruch, wie er auch kochenden eßbaren Pilzen eigentümlich ist. Dieselben oder sehr ähnliche Riechstoffe sind also wohl in vielen Pilzen enthalten.

Die Menge des Fettes betrug 6% vom lufttrockenen Material oder 0·87% von den frischen Pilzen. Das Öl hat braune Farbe mit ganz schwach grünlicher Fluoreszenz. Es ist dünnflüssig und scheidet nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur einen kristallinischen Bestandteil ab. Quantitative Reaktionen an Pilzfetten sind, soweit uns bekannt, nur am Öle des Mutterkorns von Mjoën ausgeführt worden.[1] Für unsere Versuche haben wir das Öl samt seiner kristallinischen Ausscheidung verwendet. Es erstarrt bei 8 bis 9°. Der bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedene feste Körper schmilzt bei 42 bis 44°. Oberhalb dieser Temperatur ist das Fett vollkommen klar. Die von uns im Material I bestimmten Konstanten sind folgende:

Spez. Gew. bei 15°	0·9166
Brechungsexponent bei 20°	1·460 bis 1·470
Schmelzpunkt des Fettes	8 bis 9°
Verseifungszahl	227
Säurezahl	177
Jodzahl	82

[1] Archiv d. Pharm., *234*, 278. Sonstige Literatur über Pilzfette: A. Zega, Chem. Zeitg., 1900, 285; R. Böhm, Chem. Zentralbl., 1885, 250; A. Zega, Chem. Zeitg., 1902, I, 10; Schrader, Schweiger's Journal, *33*, 393; Fritsch, Chem. Zentralbl., 1889, I, 543; König, l. c. p. 761.

Hehner'sche Zahl .... 97·93
Schmelzpunkt der unlöslichen Fettsäuren ..... 10°
Reichert-Meissel'sche Zahl .... 4·4

Beim Anblick dieser Zahlen fällt sogleich die außerordentlich hohe Säurezahl ins Auge. Aus derselben geht hervor, daß das Öl vorwiegend aus freien Fettsäuren besteht. Ob auch das Öl des frischen Pilzes so reich an freien Fettsäuren ist oder ob die Abscheidung derselben erst bei längerer Aufbewahrung so wie beim Palmöl vor sich geht, können wir augenblicklich nicht entscheiden. Doch ist auch von einigen anderen Pilzfetten bekannt, daß sie freie Säure enthalten.[1]

Da in dem Fette Phosphor nachgewiesen werden konnte — herrührend von einem Gehalte an Lecithin — so wurde zur annähernden Berechnung der Menge desselben eine phosphorbestimmung ausgeführt.[2]

3·521 *g* Fett gaben 0·039 *g* $Mg_2P_2O_7$ = 0·0108 *g* P. Daraus berechnet sich unter Zugrundelegung der Formel eines Palmitinsäurelecithins $C_{40}H_{82}NPO_9$ ein Lecithingehalt von 7·42%.

Zufolge des hohen Gehaltes an freien Fettsäuren ist das Öl ungemein leicht verseifbar. Die aus der Seife abgeschiedenen Fettsäuren bilden eine Emulsion, aus welcher sie sich erst nach langem Erhitzen klar abscheiden.

Das Öl zeigt die Elaïdinreaktion in ausgezeichneter Weise.

Farbenreaktionen:

KOH, bräunliche Seife.
HNO_3 konz., keine Reaktion.
Königswasser, konz., hellgelbe Färbung.
Sirupdicke H_3PO_4, keine Reaktion.
H_2SO_4, S. G. 1·64, keine Reaktion.

---

[1] Gérard, Chem. Zentralblatt, 1891, I, 363; Riegel, Jahrbuch d. Pharmazie VII, 225.

[2] Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, IV., Aufl. 155.

Konz. H_2SO_4 gibt eine tief rotbraune Färbung, welche mit Wasser in Gelbgrün umschlägt. Diese Reaktion rührt von einem Körper her, welcher im Fett nur in geringer Menge enthalten ist, hingegen im alkoholischen Auszuge sich reichlicher vorfindet und wahrscheinlich mit dem von Tanret im Mutterkorne aufgefundenen Ergosterin[1] identisch ist. Er besitzt nämlich den Fp. 154° und zeigt die Farbenreaktion des Ergosterins mit Schwefelsäure.

Zur weiteren Untersuchung des Fettes wurde zunächst der feste kristallinische Körper abgesaugt, auf Tonplatten getrocknet nnd unter Zusatz von Tierkohle mehrmals aus heißem Alkohol umkristallisiert. Er zeigte den konstanten Fp. 62° und erwies sich durch Aussehen und Löslichkeit als Palmitinsäure. Die Analyse des Mg-Salzes bestätigte dies.

0·476 *g* des Mg-Salzes lieferten 0·0355 *g* MgO.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $Mg(C_{16}H_{31}O_2)_2$
Mg.......	4·48	4·49

Das abgesaugte flüssige Fett wurde nun mit Kalilauge verseift und die getrocknete Seife mit Äther behandelt, um unverseifbare Bestandteile auszuziehen. Wir haben dieselben teils wegen ihrer geringen Menge, teils wegen ihres wenig einladenden Aussehens nicht näher untersucht. Cholesterin ist nicht vorhanden, wohl aber kleine Mengen des oben erwähnten Körpers vom Fp. 154°. Die Kaliseife wurde hierauf in Wasser gelöst und mit Chlorcalcium gefällt. Dann wurde das Filtrat von der Kalkseife mit Soda vom Ca befreit, zur Trockne gebracht und mit Alkohol extrahiert. In diesem Extrakte konnte nachgewiesen werden: Glyzerin, Cholin (Trimethylaminreaktion, Platindoppelsalz) und Buttersäure. Die niedrigeren Fettsäuren sind in so geringer Menge vorhanden, daß selbst bei der Verarbeitung großer Fettquantitäten nur Spuren davon nachgewiesen werden konnten.

[1] Chem. Zentralblatt, 1889, I, 421.

Die in Wasser unlöslichen Kalksalze wurden mit Salzsäure zerlegt, die Fettsäuren geschmolzen, gewaschen und in die Bleisalze verwandelt. Dieselben wurden getrocknet und mit Äther extrahiert, wobei der größte Teil in Lösung ging. Die in Äther unlöslichen Bleisalze wurden mit Salzsäure zerlegt, und die abgeschiedenen Fettsäuren unter Zusatz von Tierkohle einige Male aus heißem Alkohol umkristallisiert.

Das so erhaltene Produkt erwies sich durch Fp. 62° und sonstige Eigenschaften als Palmitinsäure. 0·415 *g* Salz lieferten 0·030 *g* MgO.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $Mg(C_{16}H_{31}O_2)_2$
Mg.......	4·33	4·49

Daraus ergibt sich, daß von festen Fettsäuren nur Palmitinsäure vorhanden ist.

Die in Äther löslichen Bleisalze wurden mit Salzsäure zerlegt und die flüssigen Fettsäuren getrocknet. Sie sind ziemlich dunkel gefärbt. Ihre Untersuchung ergab:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2$
Säurezahl .	201·3	198·5
Jodzahl...	88·9	90·07

Aus diesen Zahlen erhellt, daß keine Linolensäuren vorhanden sind, was sehr bemerkenswert ist, da die Pflanzenfette außer der Ölsäure fast stets mehrfach ungesättigte Säuren enthalten. Die Ölsäure beträgt etwa 90% vom Gesamtfett.

Das Fliegenpilzfett besteht also der Hauptsache nach aus freier Ölsäure sowie aus freier Palmitinsäure; ferner ist Lecithin vorhanden, kleine Mengen von Buttersäureglyzerid, endlich minimale Quantitäten von Ergosterin und anderen unverseifbaren Bestandteilen.

Die Beschaffung und Verarbeitung großer Mengen getrockneter Fliegenpilze ist uns nur durch eine Subvention der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien ermöglicht worden, welcher wir deshalb an dieser Stelle unseren ergebensten Dank aussprechen.

Zum Schlusse bitten wir die Fachgenossen, uns die Untersuchung des Ergosterins und Muscarins, welche voraussichtlich längere Zeit in Anspruch nehmen wird, freundlichst überlassen zu wollen.

Mikrochemischer Nachweis des Goldes mittels kolloidaler Färbung der Seidenfaser

von

Julius Donau.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1904.)

In den Arbeiten »Mikrochemischer Nachweis von Alkalien und Säuren«[1] und »Notizen über die Lackmusseide«[2] hat Prof. Emich sich der mit Lackmus gefärbten Seidenfaser bedient, um an deren Veränderungen äußerst geringe Mengen von Säuren und Alkalien zu entdecken und angedeutet, daß man auch andere Reaktionen heranziehen könnte, deren Äußerungen am Seidenfaden oder einer anderen Faser zur Auffindung geringer Mengen von Stoffen dienen würden.

In dieser Hinsicht zogen die Färbungen, welche Zsigmondy[3], Henrich[4] und andere bei der Reduktion von Goldlösungen durch gewisse Substanzen erzielten, in erster Linie die Aufmerksamkeit auf sich; außerdem war auch der Umstand maßgebend, daß bis jetzt keine sehr empfindlichen mikrochemischen Goldreaktionen bekannt zu sein scheinen.[5] Eine solche auf dem angegebenen Weg zu suchen, war der Zweck vorliegender Arbeit.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XXII, 670.

[2] Monatshefte für Chemie, XXIII, 76.

[3] Annalen der Chemie, 301. Bd., 29 bis 54.

[4] Berl. Ber., *36*, 609 bis 616.

[5] Über den mikrochemischen Nachweis des Goldes vergl. Behrens Anleitung zur mikrochemischen Analyse. 2. Aufl., 1899.

Bevor indes auf dieses Thema übergegangen wird, soll eingeschaltet werden, daß sich purpurne Lösungen des Goldes z. B. auch herstellen ließen, wenn man eine verdünnte wässerige oder angesäuerte Lösung von Goldchloridchlorwasserstoff in ein Gefäß brachte, das vorher mit einer wässerigen Tanninlösung ausgespült worden war; die Purpurfärbung trat bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen rasch ein und ging geradeso wie die Zsigmondysche bei Zusatz eines Neutralsalzes, z. B. Kochsalz, sofort in blau über, wobei gleichzeitig Gold gefällt wurde. Bei Anwendung größerer Mengen des Reduktionsmittels wurde die Goldlösung nicht rot, sondern grünlich bis bläulich, ebenfalls unter gleichzeitiger Fällung des Goldes. Ebenso erhielt man in angesäuerter oder wässeriger Goldlösung Purpurfärbung bei Zusatz eines verdünnten Lösungsgemisches von Zinnchlorür und Pyrogallol und nachherigem Erwärmen.

Es gelang auch, die Boraxperle durch Gold charakteristisch zu färben; die Blase wurde zuerst mit verdünnter Goldlösung benetzt und hierauf in der Oxydations- oder Reduktionsflamme der Bunsenflamme zur Perle verschmolzen; diese zeigte sich auch bei Anwendung sehr geringer Goldmengen stets schön rubinrot, wurde aber nach längerem Erhitzen blau und endlich farblos bei Anwesenheit geringer Goldmengen, sonst leberfarbig. Diese Reaktion ist vielleicht zum qualitativen Nachweis des Goldes geeignet.[1]

Die Tatsache, daß sich Wolle, Leinwand, Haare, Seide und dergleichen, die mit Goldlösung in Berührung waren, am Lichte bald purpurn färben, ist längst bekannt. Tompa[2] hat sie jüngst zu botanischen Zwecken verwertet und angegeben, daß die Faserstoffe schon von Natur aus die Fähigkeit besitzen, Gold auf sich niederzuschlagen; er begründet diese Eigen-

---

[1] Auf gleiche Weise gelang es, die Boraxperle auch durch andere Metalle zu färben; so färbten z. B. Platin die Perle rehbraun, Silber gelb mit starker Opaleszenz, Cadmium und Blei, beide nach Zusatz von etwas Zinkpulver, gelb (nach dem Erkalten farblos). Offenbar handelt es sich auch hier um kolloidale Metallösungen. Näheres wird demnächst mitgeteilt werden.

[2] Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie 20, p. 24 bis 28.

schaft mit einem Gehalte der Fasern an Gerbsäure. Übrigens war vorliegende Arbeit schon im Gange, als Tompa's Mitteilung erschien.

Im folgenden wird gezeigt, wie die erwähnte Eigenschaft der Farbstoffe zu mikrochemischen Untersuchungen verwertet werden kann und wie es damit gelingt, die Empfindlichkeitsgrenze der Goldreaktionen bedeutend zu erweitern.

Behandlung der Faser.

Es wurden vorläufig nur Seiden- und Baumwollfasern in Betracht gezogen. Bezüglich der Seidenfaser zeigte es sich, daß weder ganz rohe, noch eine durch lange Behandlung mit absolutem Alkohol und Äther peinlich gereinigte Seide besonders gute Resultate lieferte. Am wirksamsten schienen Fasern zu sein, die man aus Rohseide durch drei- bis vierstündige Behandlung mit etwa zehnprozentiger Kali- oder Natronlauge und nachheriges gründliches Auswaschen erhielt. Die ganz rohe Seide eignete sich schon deshalb nicht gut zur mikroskopischen Untersuchung, weil sich die einzelnen Fäden schwer trennen ließen, auch schien die große Menge Seidenleim, namentlich was die später zu beschreibende Purpurfärbung anbelangt, störend zu wirken. Daß eine sehr reine Seide die Rotfärbung schlechter hervorbrachte, findet vermutlich darin eine Erklärung, daß eine solche Seide infolge ihrer Behandlung mit Alkohol und Äther sehr arm an einem wirksamen Kolloid geworden.[1] Die Baumwolle wurde z. B. in Form von Bruns' Watte verwendet, zeigte sich aber weniger brauchbar als die oben erwähnte Seidenfaser. Es konnten auf der Baumwolle nur schwärzliche, bei Gegenwart von Salzen in schwach alkalischer Lösung blaue bis violette, seltener rote Färbungen erzielt werden.

Die Vorbereitung der Fasern bestand darin, daß dieselben längere Zeit in der Lösung oder dem Lösungsgemisch verschiedener Reduktionsmittel liegen mußten. Von den letzteren kamen in Betracht: Sulfite, Nitrite, Zinnchlorür, Oxalsäure, Formaldehyd, Hydrochinon und ein Hydrochinon-Entwickler, Tannin,

[1] Zeitschrift für analyt. Chemie, 40. Jahrg, 11. Heft, p. 697.

Pyrogallol, Zucker u. dgl. Von diesen erwiesen sich nur das Tannin und ein Gemisch von Zinnchlorür und Pyrogallol verwendbar. Das Tannin eignete sich sehr gut zur Vorbehandlung der Baumwolle, welche dann dunkel beziehungsweise blau gefärbt wurde. Mit Tannin behandelte Seide wurde in der Goldlösung dunkel oder färbte sich gar nicht, falls diese Lösung alkalisch reagierte. Das Gemisch von Zinnchlorür und Pyrogallol ließ Wolle blau bis violett, in sehr verdünnter Goldlösung bisweilen rötlich, Seide hingegen stets rot werden.

Das Tannin (gew. Handelsprodukt) wurde in verdünnter wässeriger Lösung verwendet. Zinnchlorür wurde durch Auflösen von Stanniol in konzentrierter Salzsäure dargestellt. In die noch etwas freie Salzsäure enthaltende verdünnte Lösung wurde dann ein wenig Pyrogallol gebracht.

Vor dem Gebrauche wurde die Faser aus der Flüssigkeit genommen, einige Male durch Wasser gezogen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. In diesem Zustande bewahrten die Fasern ihre Eigenschaft durch längere Zeit, z. B 2 bis 3 Tage; Fasern, die länger der Luft ausgesetzt waren, wurden in der Goldlösung dunkelfarbig.

Keine der erwähnten Färbungen konnte durch Säuren oder Basen aufgehoben werden. Nur Chlor- oder Bromwasser brachten sie zum Verschwinden, ein Umstand der unzweideutig auf ihre Goldnatur hinweist. Auch scheint es keinem Zweifel zu unterliegen, daß der rotgefärbte Seidenfaden diese Färbung *kolloidal* gelöstem Golde verdankt,[1] während der Blau- und Dunkelfärbung der Fasern feinere oder gröbere Suspensionen von Goldteilchen zu Grunde liegen.

Bereitung der Goldlösung.

Am brauchbarsten, namentlich für die Rotfärbung wesentlich notwendig, erwies sich eine wässerige oder angesäuerte

[1] Auch die später erwähnte Gelbfärbung durch Silbersalze spricht dafür; bekanntlich kann auch das Glas durch kolloidales Gold und Silber gefärbt werden.



Lösung von Goldchloridchlorwasserstoff. Zur Darstellung dieses Salzes wurde das Gold am Wasserbade in viel Königswasser aufgelöst oder mit chlorhältiger Salzsäure behandelt, in welche man auch nach dem Verschwinden des Metalls noch eine zeitlang Chlor einleitete. Die Flüssigkeit wurde eingedampft und in Wasser aufgenommen. Durch eine solche Lösung konnte die erwähnte Rotfärbung des Seidenfadens sicher erhalten werden. Anders bereitete Goldsalzlösungen erzeugten an den eingetauchten Fasern nur Dunkelfärbung.

Ausführung der Reaktion.

Die Reaktion wurde ausgeführt, wie sie Professor Emich für seine Lackmusseide[1] angibt. Ein gebrauchsfertiger Kokonfaden wurde an einem Wachsklötzchen befestigt, mit einer Schere so abgeschnitten, daß ein etwa zentimeterlanger Teil frei blieb und zur Feststellung seiner tadellosen Beschaffenheit im Mikroskop betrachtet. Von der fraglichen Flüssigkeit wurde ein Tröpfchen auf eine passende Unterlage gebracht und hierauf das Ende des Kokonfadens lotrecht eingetaucht, damit es während der Verdunstung der Wirkung der sich konzentrierenden Lösung ausgesetzt war. Endlich wurde die Faser unter dem Mikroskop geprüft, wobei Kondensorbeleuchtung und 200fache Vergrößerung zur Anwendung kamen.

Empfindlichkeit der Reaktion.

Um eine Vorstellung über die Empfindlichkeit dieser Reaktion zu gewinnen, wurden zwei Versuchsreihen angestellt. Die eine (*a*) verfolgte den Zweck, den Verdünnungsgrad einer Goldlösung festzustellen, bei welcher eine in dieselbe getauchte Faser noch eine charakteristische Goldfärbung annahm; in der anderen Versuchsreihe (*b*) wurde ermittelt, welche kleinste Menge jener Lösungen an dem Fadenende eben noch die erwähnten Färbungen zu stande brachte. Daraus ergab sich die kleinste absolute Menge nachweisbaren Goldes.

---

[1] L. c.

a) Baumwolle oder Seide, die mit Tannin behandelt worden waren, wurden in Goldlösungen, die 0·07 (Lösung I) beziehungsweise 0·04 *mg* (Lösung II) pro cm^3 enthielten, innerhalb 3 Minuten dunkel gefärbt. Verdünntere Lösungen färbten die Fäden etwas langsamer; doch kamen diese Verdünnungen hier nicht in Betracht, weil die in der zweiten Versuchsreihe angewandten Flüssigkeitsmengen so gering waren, daß sie in kürzester Zeit verdunsteten.

Für Wolle und Seide, die im Lösungsgemisch von Pyrogallol und Zinnchlorür gelegen hatten, genügte ein Goldgehalt von 0·016 (Lösung III) beziehungsweise 0·008 *mg* (Lösung IV), um sie zu färben. Auch hier wurde aus demselben Grunde wie oben von größeren Verdünnungen abgesehen.

b) Die kleinsten, zur Reaktion eben noch hinreichenden Mengen jener Lösungen wurden mittels einer kapillaren Pipette gemessen und betrugen für die einzelnen Fälle:

1. 0·00048 cm^3 der Lösung I für Baumwolle, gebeizt in Tannin.
2. 0·00036 cm^3 der Lösung II für Seide, gebeizt in Tannin;
3. 0·00120 cm^3 der Lösung III für Baumwolle, gebeizt in Pyrogallol und Zinnchlorür.
4. 0·00024 cm^3 der Lösung IV für Seide, gebeizt in Pyrogallol und Zinnchlorür.

Daraus ergaben sich folgende Werte für die kleinsten absoluten Mengen nachweisbaren Goldes:

a) 0·032 *μg*[1] für Baumwolle, in Tannin gebeizt;
b) 0·015 *μg* für Seide, in Tannin gebeizt;
c) 0·020 *μg* für Baumwolle, in Zinnchlorür und Pyrogallol gebeizt;
d) *0·002* *μg* für Seide, in Zinnchlorür und Pyrogallol gebeizt.

Vergleicht man damit die Empfindlichkeit der bis jetzt bekannten mikrochemischen Goldreaktionen,[2] so findet man sie durch den Fall *d* um das Tausendfache übertroffen. Es ist daher die im Zinnchlorür

---

[1] 1 *μg* = 0·001 *mg*.

[2] Behrens, Mikrochemische Analyse, 2. Aufl., p. 80.

und Pyrogallol gebeizte Seidenfaser besonders geeignet, um kleine Mengen von Gold nachzuweisen.

Störungen der Reaktion.

Die bisher mitgeteilten Versuche gingen stets von reinen Goldlösungen aus. Die Untersuchungen über den Einfluß anderer Substanzen auf die Reaktion haben ergeben, daß es verhältnismäßig wenig Stoffe gibt, bei deren Gegenwart die Färbung der Fasern Einbuße erleidet oder ganz ausbleibt.

Von vornherein ausgeschlossen ist selbstverständlich die Anwesenheit freier Halogene oder anderer Oxydationsmittel, sowie die reduzierend wirkenden Substanzen.

Von den vielen ausgeführten Versuchen kommen im folgenden nur diejenigen in Betracht, die mit den in Zinnchlorür und Pyrogallol gebeizten Seidenfäden ausgeführt wurden. Die dabei angewendete Goldlösung enthielt 0·03 *mg* Gold im cm^3. Zunächst wurde der Einfluß der Alkalimetalle untersucht. Es zeigte sich dabei, daß Alkalisalze mit Ausnahme der Silikate die Reaktionen nicht beeinflussen. So wurde bei Anwesenheit von selbst sehr großen Kochsalzmengen der Faden doch rot, nur war der Farbton gegenüber der Färbung in der reinen Goldlösung etwas verändert. Gewöhnlich erschien der Faden ziegelrot bis zimtbraun. Hier möge erwähnt werden, daß sich der Baumwollfaden, der analog der Seidenfaser vorbehandelt wurde, bei Gegenwart von Kochsalz gar nicht färbte; wohl aber färbte sich der mit Tanninlösung behandelte Baumwollfaden in schwach alkalischer, Alkalisalze enthaltender Goldlösung schön blau. Alkalibasen, und das gilt auch von den anderen Basen, verhindern die Färbung des Seidenfadens vollständig.

Magnesium und die Erdalkalimetalle sind ohne besonderen Einfluß auf die Färbung, nur scheint sie mehr ins Fleischrote zu spielen.

Aluminium- und Chromsalze beeinflussen die Färbung nicht.

Zink,- Mangan-, Nickel- und Kobaltsalze desgleichen: die letzteren scheinen den Faden lebhafter rot werden zu lassen.

Eine Ausnahme machen die Eisenoxydsalze, welche, offenbar wegen ihrer oxydierenden Eigenschaften, die Rotfärbung verhindern. In genau neutralisierter Lösung gelang es, den Faden zu färben, doch wurde derselbe nur blaugrau, seltener braunrot.

Beim Silber wurde die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß seine Salze allein schon fähig sind, den Faden zu färben. Dieser erschien, im Mikroskope betrachtet, strohgelb, dunkler oder lichter, je nach der Konzentration. Beim Behandeln mit Salpetersäure verschwand die Gelbfärbung sofort. Der Einfluß der Silbersalze auf die Goldreaktion des Fadens kommt aber nicht in Betracht, weil die gelbe Farbe von der roten verdeckt wird, und weil sich andrerseits eine zweifelhafte schwache Färbung durch Behandeln mit Salpetersäure leicht näher charakterisiert.

Von den Quecksilbersalzen wurde das Sublimat und das Oxydnitrat geprüft, doch ergab sich auch hier keinerlei Störung der Goldreaktion.

Blei-, Wismut- und Kupfersalze zeigten sich ebenfalls indifferent.

Bei Gegenwart von Cadmium wurde der Faden bläulichrot.

Arsen in der Form von arseniger Säure oder Arsensäure verhinderte natürlich die Färbung vollständig; ebenso Brechweinstein und Antimoniate.

Platinsalzlösungen veränderten den eingetauchten präparierten Faden gar nicht und verhinderten auch die Goldreaktion nicht, sofern sie nicht in großem Überschuß da waren, in welchem Falle der rote Seidenfaden sehr bald geschwärzt wurde.

Von den in Betracht kommenden Säuren verhinderte die Kieselsäure die Färbung der Faser. Das Gleiche war natürlich auch bei Gegenwart konzentrierter Mineralsäuren der Fall.

Anwendung der Reaktion.

Diese Reaktion scheint namentlich dort gut anwendbar zu sein, wo es sich um den Nachweis geringer Mengen Goldes

neben großen Massen anderer Stoffe handelt. Wie man hiebei verfahren kann, ist im folgenden kurz beschrieben.

a) Das goldführende Gemenge wurde mit Königswasser ausgezogen, die Lösung eingedampft und der Rest in Wasser aufgenommen. Die Flüssigkeit wurde mit etwa 1 *cg* Kobaltsalz versetzt, mit doppeltkohlensaurem Natrium neutralisiert und mit Essigsäure angesäuert. Hierauf wurden Kobalt und Gold mit einem Überschusse von salpetrigsaurem Kali gefällt, der Niederschlag wurde ausgewaschen, in Königswasser gelöst, die Lösung eingedampft, der Rest in Wasser aufgenommen und auf Gold geprüft. Nach dieser Methode wurden ein brasilianischer Flußsand, Schwefelkies aus Schelgaden, ein Siebenbürger goldhaltiges Erz u. a. mit Erfolg auf Gold geprüft. Doch stellten sich bei diesem Verfahren bald verschiedene Nachteile ein. Abgesehen davon, daß in die Endlösung fast immer Eisen mitgeschleppt wurde, das die Reaktion, wie bereits erwähnt, beeinträchtigt, konnte auch die Konzentration der Flüssigkeit infolge des auskristallisierenden Kobaltsalzes nicht weit genug getrieben werden.

b) Eine andere Methode bestand darin, daß man die goldhältige Lösung, die mit Schwefelsäure angesäuert wurde, mit einem Gemisch von Kaliumnitrit und Baryumchlorid versetzte. Das goldhältige Baryumsulfat wurde mit Königswasser behandelt, das Gold nach dem Eindampfen mit Wasser aufgenommen und auf die bekannte Weise nachgewiesen. Diese Methode war zum Teil mit denselben Nachteilen behaftet wie die oben erwähnte.

c) Am besten hat sich bis jetzt folgendes Verfahren bewährt: Die auf Gold zu untersuchende, von freiem Chlor befreite Lösung wurde mit Bleifeile versetzt und langsam fast bis zur Trocknis eingedampft. Nun wurde mit Wasser verdünnt, der Bodensatz durch Dekantieren ausgewaschen und mit Königswasser behandelt; aus der Lösung wurde die kleine Menge gelösten Bleies mittels verdünnter Schwefelsäure gefällt. Das chlorhältige Filtrat wurde zuerst am Wasserbade, schließlich am Sandbade zur Vertreibung der Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand wie oben behandelt. Nach dieser Methode wurden beispielsweise wiederholt Gemische von 5 bis 10 *g*

Metalloxyd (z. B. Eisen- und Kupferoxyd) mit Sand geprüft, welchen der zehnmillionste Teil ihres Gewichtes an Gold zugesetzt worden war; letzteres konnte in der Endlösung stets nachgewiesen werden. Auch viele Kiese und andere Mineralien wurden bereits auf diese Art untersucht. Hier muß noch bemerkt werden, daß in einigen verwickelten Fällen statt der Rotfärbung des Seidenfadens eine blaue bis blaugraue Farbe beobachtet wurde; doch ließ sich diese Färbung durch ihre Beständigkeit gegenüber Säuren und Basen sehr leicht als eine Goldreaktion erkennen, auch geht sie beim Erwärmen in der Regel in die rote über.

Weitere Versuche, welche namentlich den Zweck haben, Gold in gefärbten Mineralien aufzusuchen, sind im Gange. Vielleicht gelingt es auch, den Nachweis zu erbringen, daß einige von ihnen ihre Farbe kolloidal gelöstem Golde verdanken.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIII. BAND. III. HEFT.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Beobachtungen über *aa*-Benzylphenylhydrazin

von

stud. phil. **Rudolf Ofner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1904.)

Im zweiten Teile meiner Arbeit[1] »Zur Kenntnis einiger Reaktionen der Hexosen«, in welchem ich die Darstellung des Benzylphenylglukosazons besprochen habe, wurde bereits darauf hingewiesen, daß sich noch vor dem Ausfallen des Hydrazons beziehungsweise Osazons stets Drusen gelblicher bis brauner Kristalle ausgeschieden haben. Diese Kristalle rührten von einer Substanz her, welche sich in dem käuflichen Benzylphenylhydrazin als Verunreinigung in Lösung befand und durch die Gegenwart von Alkohol zum Teile, und zwar kristallinisch zur Ausscheidung gebracht wurde. Eine Probe des Benzylphenylhydrazins für sich, mit Alkohol versetzt, schied nämlich nach einigen Stunden eine nicht unerhebliche Menge schwachgelber, nadelförmiger Kristalle aus, die mit dieser Substanz identisch waren. Die Prüfung mehrerer anderer als chemisch rein von den Firmen Kahlbaum und Schuchardt bezogenen Benzylphenylhydrazin-Präparate hat gezeigt, daß diese Verunreinigung in allen untersuchten Proben enthalten war, und zwar in der Höhe von 10 bis 20%. Das zu prüfende Präparat wurde in die berechnete Menge stark verdünnter Salzsäure eingetragen, wobei die Base als Chlorhydrat in Lösung ging, während eine braune zähe

[1] **Monatshefte für Chemie,** *25,* Juni (1904).

Schmiere zurückblieb, die beim tüchtigen Durchschütteln fester wurde und sich durch Lösen in Äther vom Chlorhydrate der Base trennen ließ. Nach dem Abdestillieren des größten Teiles des Äthers wurde die zurückgebliebene braunrote, ätherische Lösung mit ziemlich viel Alkohol versetzt und durchgeschüttelt, worauf sehr bald die Ausscheidung des Gelösten in noch gelblich gefärbten Kristallen begann. Nach ungefähr zwei Stunden wurden dieselben abgesaugt und mit etwas kaltem Alkohol gewaschen. Die alkoholische Mutterlauge scheidet nach dem Verdunsten des überschüssigen Alkohols weitere Mengen der Substanz aus, mitunter auch in Form eines braunen Öles, welches nach einiger Zeit kristallinisch erstarrt. Mit Tierkohle aus heißem Alkohol umkristallisiert, nimmt die Substanz die Form weißer, seidenglänzender Nadeln an, welche bei 110 bis 111° schmelzen und den Schmelzpunkt bei nochmaligem Umkristallisieren nicht mehr ändern. Der Körper ist in Äther, Chloroform und Benzol sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich, in Wasser unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe auf, hingegen verursachen Oxydationsmittel, wie PbO_2 oder CrO_3, eine dunkelrotbraune Färbung der Lösung. Auch Eisessig nimmt die Substanz auf. Von verdünnter Salzsäure sowie von Kalilauge wird sie selbst beim Kochen nicht verändert. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird Benzaldehyd abgespalten Durch den positiven Ausfall der Reaktion von Lassaigne wurde Stickstoff nachgewiesen.

Die beobachteten Eigenschaften führten zu der Vermutung, daß es sich hier um das Benzylidenbenzylphenylhydrazon von der Formel $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{matrix} \rangle N{-}N{=}C_7H_6$ handeln könnte, welches bereits von Philipps[1] aus Benzylphenylhydrazin und Benzaldehyd erhalten und als ein bei 111° schmelzender Körper beschrieben worden ist. Zum Zwecke des Vergleiches wurde nun das Hydrazon synthetisch dargestellt und es hat sich auch in der Tat mit dem als Verunreinigung des Benzylphenylhydrazins isolierten Produkte als vollkommen identisch

[1] Philipps, Annalen, *252*, 289 (1889).

erwiesen. Der Mischungsschmelzpunkt zeigte keine Erniedrigung, sondern lag scharf bei 110 bis 111°. Nebenbei sei erwähnt, daß das Hydrazon in kaltem Alkohol nicht leicht löslich ist, wie dies Philipps irrtümlicherweise angibt, sondern ziemlich schwer.

0·2018 *g* Substanz gaben bei $b = 752\,mm$, $t = 17°$ 18 cm^3 feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2$
N	10·2	9·8

Es lag wohl die Vermutung am nächsten, daß bei der Darstellung des Benzylphenylhydrazins aus Phenylhydrazin und Benzylchlorid letzteres durch Benzylidenchlorid verunreinigt gewesen sein mochte, was dann natürlich die Bildung des Hydrazons hätte zur Folge haben müssen. Ein Kontrollversuch hat gezeigt, daß bei der Einwirkung von Benzylchlorid, dem etwas Benzalchlorid zugefügt worden ist, sich aus dem Benzylphenylhydrazin das Hydrazon bildet. Doch mußte von dieser Annahme Abstand genommen werden, als sich gezeigt hatte, daß das Hydrazon auch entsteht, wenn bei der Darstellung des Benzylphenylhydrazins ein durch Fraktionierung vollkommen gereinigtes Benzylchlorid verwendet wird.

Um daher die Verhältnisse kennen zu lernen, unter denen diese Verunreinigung des Benzylphenylhydrazins zu stande kommt, wurde eine größere Quantität der Base nach Minunni's Vorschrift[1] dargestellt. 2 Moleküle reinen Phenylhydrazins wurden mit einem Moleküle reinen Benzylchlorids unter Kühlung zusammengebracht und dann durch 4 Stunden im Ölbade auf 115 bis 120° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbade wieder angewärmt und mit Wasser versetzt. Das als schweres Öl ungelöst gebliebene *aa*-Benzylphenylhydrazin wurde in Äther aufgenommen und aus diesem durch Schütteln mit verdünnter

[1] Minunni, Gaz., *22* (2), 219.

Salzsäure in Form seines Chlorhydrates abgeschieden. Der Äther, der jetzt nur die Verunreinigungen enthielt, wurde zum größten Teile abdestilliert und der Rückstand mit ziemlich viel Alkohol versetzt, wodurch sich nach kurzer Zeit das darin enthaltene Hydrazon kristallinisch ausschied. Nach Verarbeitung der Mutterlaugen konnte im ganzen über 15% an Hydrazon[1] konstatiert werden. Außerdem bildet sich das Hydrazon, und zwar in nicht unbeträchtlicher Menge, beim Erwärmen der wässerigen Lösung des Chlorhydrates der Base auf dem Wasserbade, insbesondere bei Gegenwart freier Salzsäure, ferner auch schon in der Kälte bei längerem Stehen des Salzes in salzsaurer Lösung.

Fällt man das Chlorhydrat des Benzylphenylhydrazins aus seiner Lösung mit konzentrierter Salzsäure aus, so scheidet es sich in schön weißen, langen Nadeln ab. Läßt man dieselben in diesem Zustande längere Zeit hindurch unter der Mutterlauge stehen, so kann man wahrnehmen, daß die Nadeln allmählich lichtbraun werden und zerfallen. Nach ungefähr 2 bis 3 Wochen findet sich dann an Stelle des Chlorhydrates nur Hydrazon vor. Daß sich letzteres auch durch Zersetzung der freien Base bildet, kann schon aus dem Umstande abgeleitet werden, daß dasselbe in allen käuflichen Präparaten in größerer Menge vorhanden war, von denen anzunehmen ist, daß sie mit Sorgfalt bereitet worden sind. Sicher ist dies der Fall bei einem vom Herrn Hofrat Professor Dr. Huppert in Prag in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellten Präparate, das er selbst, genau nach Vorschrift, vor fünf Jahren dargestellt hatte. Dieses Präparat enthielt, wohl weil es älter gewesen ist als die aus dem Handel bezogenen, die größte Quantität an dieser Verunreinigung, und zwar zirka 45%. In diesem Präparate war sogar bereits ein Teil des Hydrazons in schönen Nadeln auskristallisiert, während die darüberstehende Base dunkelbraun gefärbt war.

Ich habe mich nun bemüht, festzustellen, infolge welcher Umsetzung aus dem Benzylphenylhydrazin oder seinem chlor-

[1] Die nach der Theorie zu erwartende Menge Benzylphenylhydrazin = 100.

wasserstoffsauren Salze Benzylidenbenzylphenylhydrazon gebildet wird. Hiebei leitete mich folgender Gedankengang: Ein Molekül Benzylphenylhydrazin könnte sich nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5C\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \end{matrix} \!\!> N - \vdots - NH_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot CH \end{matrix} \!\!> N + NH_3$$

in Benzylidenanilin und Ammoniak zersetzen. Eine solche nur auf Wanderung eines Wasserstoffatoms beruhende Zersetzung kann wohl als möglich angesehen werden. Das entstandene Benzylidenanilin reagiert nun mit einem Molekül Benzylphenylhydrazin nach der Gleichung

$$C_6H_5N = CHC_6H_5 + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{matrix} \!\!> N - NH_2 =$$
$$= C_6H_5NH_2 + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{matrix} \!\!> N - N = CHC_6H_5$$

indem sich Benzylidenbenzylphenylhydrazon und Anilin bildet. Eine solche Reaktion würde sich als Verdrängung des Anilinrestes im Benzylidenanilin durch Benzylphenylhydrazin ansehen lassen; sie könnte dem schon oft beobachteten Austausch der Oximidogruppe gegen den Phenylhydrazinrest und von diesem gegen die Oximidogruppe an die Seite gestellt werden, Umsetzungen, die insbesondere vor zwei Jahren von Fulda[1] im hiesigen Laboratorium in großer Anzahl bewerkstelligt worden sind. Auch der von mir beobachtete Fall[2] der Verdrängung des Benzylphenylhydrazinrestes durch jenen des Phenylhydrazins in dem Benzylphenylglukosehydrazon gehört in die gleiche Kategorie von Vorgängen. Es war also zunächst festzustellen, ob Benzalanilin in diesem Sinne mit Benzylphenylhydrazin reagiere.

Bringt man Benzylidenanilin und Benzylphenylhydrazin in ungefähr molekularen Mengenverhältnissen zusammen, so reagieren sie beinahe momentan und es entsteht in nahezu

---

[1] Fulda, Monatshefte für Chemie, *23*, 907 (1902).

[2] Monatshefte für Chemie, *25*, Juni (1904).

theoretischer Ausbeute das Benzalbenzylphenylhydrazon. Diese Reaktion erfolgt in gleicher Weise auch dann, wenn man alkoholische Lösungen beider Bestandteile kalt zusammenbringt. Diese Beobachtung reicht natürlich nicht aus, um die Richtigkeit obiger Annahme behaupten zu können. Bei der großen Leichtigkeit, mit welcher sich Benzalanilin mit Benzylphenylhydrazin zu Hydrazon umsetzt, war es nicht zu erwarten, daß es gelingen könnte, ersteres in den unreinen Präparaten des Benzylphenylhydrazins nachzuweisen. Hingegen war es meine Aufgabe, die Gegenwart von Anilin und Ammoniak darzutun, um eine Bestätigung für meine Vermutung betreffend den Reaktionsverlauf zu finden. Um diese beiden Produkte nachzuweisen,[1] wurde das stark salzsaure Filtrat vom Chlorhydrate des Benzylphenylhydrazins, in dem sich diese leichter löslichen Bestandteile, nämlich Salmiak und salzsaures Anilin vorfinden sollten, zur Verjagung der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Kalilauge alkalisch gemacht und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillate wurde zwar Ammoniak nachgewiesen, während der Nachweis von Anilin nicht sicher gelang.

Hingegen konnte Phenylhydrazin in nicht unbeträchtlicher Menge mit Sicherheit nachgewiesen werden. Es wurde daher von einer weiteren Untersuchung auf Anilin Abstand genommen, da unter diesen Verhältnissen das etwaige Vorhandensein desselben nicht mehr als Beweis für die Richtigkeit der obigen Annahme hinsichtlich des Umsetzungsvorganges gelten kann. Bekanntlich liefert ja auch Phenylhydrazin bei der Zersetzung Anilin und Ammoniak.

Es galt nun festzustellen, ob das Phenylhydrazin in dem untersuchten Präparate von der Darstellung her etwa zurückgeblieben war, was ich für weniger wahrscheinlich hielt, da das Präparat mit Sorgfalt hergestellt worden ist, oder ob sich aus dem Benzylphenylhydrazin neben dem Hydrazon auch Phenylhydrazin bildet.

---

[1] Hiebei wurde das bereits erwähnte Huppert'sche Präparat verwendet, aus dem vorher das Hydrazon abgeschieden worden ist.

Zu diesem Zweck wurde reines Chlorhydrat des Benzylphenylhydrazins (Smp. 167°) unter ziemlich konzentrierte Salzsäure der Umsetzung überlassen, das entstandene Hydrazon abfiltriert und das Filtrat eingedampft, wobei tatsächlich eine große Menge salzsauren Phenylhydrazins (Smp. 240°) erhalten wurde.

Daraus war ersichtlich, daß sich die Umwandlung des Benzylphenylhydrazins in einem andern Sinne vollziehen müsse, als oben angenommen worden war. Die Umsetzung erfolgt daher in der Weise, daß sich neben dem Hydrazon noch Phenylhydrazin bildet. Es scheint demnach die Zersetzung im Sinne der nachstehenden Gleichung zu erfolgen:

$$2 \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{matrix} \Big> N-NH_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{matrix} \Big> N-N=C_7H_6 + C_6H_5NH-NH_2 + H_2$$

Der hiebei auftretende Wasserstoff könnte auf jede der in der Gleichung vorkommenden Substanzen reduzierend einwirken, wobei die entsprechenden Reduktionsprodukte in geringer Menge entstehen würden.

Darstellung von reinem Benzylphenylhydrazin.

Meine Erfahrungen haben mich gelehrt, daß man nur frisch bereitetes oder, falls ein älteres Präparat vorliegt, neuerdings einem Reinigungsverfahren unterworfenes Benzylphenylhydrazin anwenden sollte. Um möglichst reines, hydrazonfreies Benzylphenylhydrazin zu erhalten, wird die nach Minunni dargestellte Base nochmals in der berechneten Menge stark verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert, das Chlorhydrat mit konzentrierter Salzsäure gefällt, abgesaugt, in etwas angesäuertem Wasser gelöst, mit Äther ausgeschüttelt und aus der wässerigen Lösung die Base mit überschüssiger Kalilauge frei gemacht. Diese wird sodann in Äther aufgenommen und die Lösung über festem Ätzkali getrocknet. Alle diese Operationen haben ohne langen Verzug zu geschehen. Die jetzt fast reine Base wird durch vollständiges Abdestillieren des Äthers als beinahe farbloses Öl gewonnen. Im Vakuum bei

einem Drucke von 38 *mm* läßt es sich bei 216 bis 218° vollständig unzersetzt destillieren.[1] Ein Tropfen desselben, mit Benzaldehyd zusammengebracht, lieferte sofort Benzyliden-benzylphenylhydrazon. In der Kältemischung wurde die destillierte Base zäher, ohne jedoch zu erstarren. Das »kristallinische Benzylphenylhydrazin«, welches Philipps[2] erhalten haben will, dürfte wohl etwas anderes gewesen sein. Ein Teil der reinen Base, bei Luftdruck erhitzt, begann bei 185° zu sieden, wobei jedoch starke Ammoniakentwicklung stattfand, während das Destillat ein wenig nach Benzaldehyd roch und nach einigen Tagen eine braunrote Färbung annahm. Der Rückstand im Fraktionierkölbchen wurde beim Erkalten fest und schmolz unscharf bei 137 bis 145°. Es war daher bei der Destillation unter Atmosphärendruck Zersetzung eingetreten. Liegen stark gelb gefärbte oder gar rotbraune Benzylphenylhydrazin-Präparate vor, so sind dieselben vor Gebrauch in der oben angegebenen Weise zu reinigen. Frei von Hydrazon ist das Präparat, wenn es sich in verdünnter Salzsäure klar löst, ohne daß eine gefärbte Schmiere zurückbleibt. Auch die Färbung der Base selbst ist ein wichtiges Kriterium für deren Reinheit.

Der Umstand, daß es bis jetzt nicht bekannt war, daß Benzylphenylhydrazin, oft sogar in hohem Grade, durch das Hydrazon verunreinigt ist, hat bereits zu Irrtümern Anlaß gegeben.

So erhielt Minunni[3], als er das Semikarbazid des Benzylphenylhydrazins darzustellen versuchte, statt desselben eine Substanz, deren Konstitution er nicht ermitteln konnte, da er sie für ein Reaktionsprodukt des Benzylphenylhydrazins mit

---

[1] Bei der Analyse dieses Präparates gaben 0·1970 *g* Substanz bei $b = 741$ *mm*, $t = 24°$ 25 *cm*³ feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2$
N	14·23	14·1

[2] Philipps, Annalen, 252, 288.

[3] Minunni, Gaz. *27* (2), 243.

Harnstoff gehalten hat. Er schreibt zwar dieser Substanz die empirische Formel $C_{39}H_{34}N_4$ zu, doch weisen die von ihm beschriebenen Eigenschaften darauf hin, daß er nichts anderes als das in Rede stehende Hydrazon vor sich hatte, welches entweder in dem angewendeten Benzylphenylhydrazin bereits enthalten war und nach dem Versetzen mit Alkohol sich ausgeschieden hatte oder auch beim Erhitzen des Benzylphenylhydrazins mit Harnstoff, jedoch ohne dessen Mitwirkung entstanden sein konnte. Ganz besonders maßgebend dafür, daß Minunni es mit dem Hydrazon zu tun hatte, ist die von ihm mitgeteilte Analyse seiner Substanz:

In 100 Teilen:

	Minunni fand	Berechnet für das Hydrazon $C_{20}H_{18}N_2$
C.......	83·82	83·91
H......	6·1	6·29
N......	10·08	9·8

Nach den von mir angestellten Versuchen, wobei ich mit gereinigtem Benzylphenylhydrazin, sonst aber unter denselben Umständen wie Minunni gearbeitet habe, erhielt ich bei der Reaktion mit Harnstoff eine andere Substanz, welche bei 128° schmolz. Bei Steigerung der Temperatur trat auch nicht, wie bei Minunni, Verharzung ein, sondern es resultierte ein weißer Körper vom Schmelzpunkte 168°. Die Untersuchung dieser Substanzen ist im Gange und die Resultate derselben sollen demnächst veröffentlicht werden.

Auch Philipps[1] dürfte einem ähnlichen Irrtume verfallen sein. Bei der Darstellung des Diphenyldibenzyltetrazons erhielt er eine Substanz vom Schmelzpunkte 109°, die er für das erwartete Tetrazon hielt, die wohl aber wieder nichts anderes als das Hydrazon gewesen sein dürfte, da das Tetrazon nach Minunni[2] bei 143 bis 144° schmilzt, eine Angabe, die ich an einem von mir bereiteten Präparate bestätigt fand.

[1] Philipps, Ann. *252*, 290.

[2] Minunni, Gaz., *22* (2), 224 (1892).

Vor etwa 12 Jahren haben **Paal** und **Bodewig**[1] bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin neben dem *aa*-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin auch einen Körper erhalten, den die beiden Forscher als Bis-*o*-Nitrobenzylphenylhydrazin auffaßten und ihm die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_4(NO_2)-CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} \Big\rangle N-NH \cdot CH_2-C_6H_4(NO_2)$$

zuschreiben.

Nach dem vorstehend Dargelegten ist es in hohem Grade wahrscheinlich, daß dieser Körper das um 2 Wasserstoffatome ärmere *o*-Nitrobenzyliden-*o*-nitrobenzylphenylhydrazon gewesen ist.

Die von den genannten Autoren ausgeführte Analyse des Körpers paßt viel besser für die Formel des Hydrazons als für die von jenen angenommene, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4O_4$	Berechnet für das Hydrazon $C_{20}H_{16}N_4O_4$
C......	63·87	63·49	63·8
H	4·57	4·76	4·3
N	15·03	14·82	14·9

Bei der Ausführung dieser Arbeit hat mir mein hochverehrter Lehrer, Herr Professor Dr. Guido **Goldschmiedt**, unter dessen Leitung ich die Untersuchungen durchgeführt habe, seine ausgezeichnete Unterstützung in Rat und Tat in vollstem Maße angedeihen lassen, wofür ich ihm hiemit meinen innigsten Dank sage.

[1] **Paal** und **Bodewig** B., *25*, 2902.

Quantitative Versuche über die Darstellung des α-Phenylchinolins

von

Dr. **Ernst Murmann** in Pilsen.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1904.)

Gelegentlich der Fortsetzung der Arbeit »Über einige Derivate des α-Phenylchinolins«[1] machte ich nebenbei eine ganze Reihe von Versuchen, die immerhin schlechte Ausbeute an dem Ausgangsprodukt, dem α-Phenylchinolin, zu verbessern. Denn bisher betrug sie nur höchstens 20 % des verwendeten Zimtaldehydes, welcher der teuerste Bestandteil der Reaktionsmischung ist.

Die Darstellung der Base geschah, wie früher, im Ölbade mit eingesenktem Thermometer; in die reagierende Masse tauchte ebenfalls ein Thermometer, als Kühler genügte ein einfaches, etwa 40 *cm* langes Glasrohr, da die Ausbeute immer nur dann gut ist, wenn die Reaktion sehr langsam vor sich geht. Angewendet wurden zwischen 10 und 50 *g* Aldehyd, in den folgenden Tabellen aber ist zur leichteren Übersicht alles auf 33 *g* Aldehyd berechnet.

Die Mischung der einzelnen Bestandteile, nämlich Anilin, Zimtaldehyd, Säure und Oxydationsmittel, erfolgte, wo nichts

[1] Monatshefte für Chemie, 1892, 69.

anderes bemerkt ist, indem zuerst zu dem Anilin und Nitrobenzol die durch das in den meisten Fällen zugesetzte Wasser verdünnte Schwefelsäure von 66° B unter beständigem Umschwenken und Abkühlen zugesetzt wurde. Wenn die Masse zu erstarren begann, wurde mit einem Glasstabe umgerührt und so Brocken erzeugt, auf welche nach dem Erkalten der Zimtaldehyd gegossen wurde. Beim Mischen erwärmte sich die Masse wieder und kam nun in das Ölbad, das langsam erhitzt und durch einen Thermostaten auf konstanter Temperatur erhalten wurde.

Ich machte die Versuche außer mit Schwefelsäure auch mit Salzsäure, ohne oder mit zugesetztem Wasser, und verwendete als Oxydationsmittel außer Nitrobenzol auch Pikrinsäure und nach Knüppel[1] Arsensäure.

Da die Reindarstellung nach dem früheren Verfahren, die Base nach der Destillation aus der salzsauren Lösung durch Kochsalz auszufällen und so von der anhängenden Schmiere zu befreien, für eine öftere Wiederholung, namentlich für kleine Mengen zu zeitraubend und infolge des bedeutenden Verlustes für quantitative Zwecke weniger geeignet war, so schüttelte ich die salzsaure Lösung mit wenig Chloroform aus. Dieses entfernte den größten Teil der Schmiere als gelbbraunes, ziemlich dünnflüssiges Öl von charakteristischem Geruche. Darauf fällte ich die Base durch Natronlauge in Form einer wachsartigen teilweise kristallinischen Substanz aus. Hiebei entstand immer ein scharfer durchdringender Geruch. Die Fällung wurde mit Wasser gewaschen und auf eine Tonplatte aufgestrichen und verwandelte sich nach mehreren Tagen in ein Haufwerk von Nadeln, die gelblich bis bräunlich gefärbt waren, sich aber als ziemlich rein erwiesen. Aus allen Partien zusammen wurden zum Schlusse genau 90 % des Rohproduktes als vollkommen reine Base durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gewonnen.

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 1896, 703.

Nummer des Versuches	Art der Mischung	Zeit der Erhitzung in Stunden	Temperatur		Zimtaldehyd	Anilin	Nitrobenzol	Konzentrierte Schwefelsäure	Wasser	Ausbeute
			außen	innen						
	A. **Versuche mit Schwefelsäure und Nitrobenzol.**									
1	Der Zimtadehyd und das Anilin wurden kondensiert und im Exsikkator getrocknet, darauf mit dem Nitrobenzol und der konzentrierten Schwefelsäure vermischt.	—	—	—	33	23	15	40	—	2%
2	Anilin und Nitrobenzol wurden vermischt, die konzentrierte Schwefelsäure unter Abkühlen langsam dazugefügt, die Masse zerteilt und dem Aldehyd unter Umrühren zugesetzt.	2	180° zuletzt 200°	—	33	23	15	45	—	17%
3	Anilin und Nitrobenzol wurden vermischt, dann 25 *g* konzentrierte Schwefelsäure unter Abkühlen dazugefügt, die Masse zerteilt, dann 50 *g* Schwefelsäuredihydrat (aus 36 *g* konzentrierter Schwefelsäure und 14 *g* Wasser) zugesetzt und zuletzt der Aldehyd eingerührt.	2	180° bis 200°	140° bis 150°	33	23	15	61	14	29%
4	Anilin, Nitrobenzol und Wasser wurden vermischt, die Schwefelsäure dazugegeben und zuletzt der Aldehyd eingerührt.	1	160° bis 170°	140°	33	23	8	28	7	18%

Nummer des Versuches	Art der Mischung	Zeit der Erhitzung in Stunden	Temperatur		Zimtaldehyd	Anilin	Nitrobenzol	konzentrierte Schwefelsäure	Wasser	Ausbeute
			außen	innen						
5	Anilin, Schwefelsäure und Wasser wurden gemischt, erhitzt und in die so entstandene Masse die Mischung des Aldehyds und Nitrobenzols aus einem Tropftrichter einfließen gelassen.	2	190° bis 200°	165° bis 175°	33	23	10	33	2	17%
6	Wie Nr. 5, 20 Minuten eingeflossen.	2	170° bis 180°	145° bis 150°	33	23	15	40	5	25%
7	Anilin, Nitrobenzol und 25 *g* konzentrierte Schwefelsäure wurden unter Abkühlen vermischt, darauf 50 *g* Schwefelsäuremonohydrat (42 *g* konzentrierte Schwefelsäure und 8 *g* Wasser) dazugemischt und darauf der Aldehyd eingerührt.	1	— bis 180°	155°	33	23	15	67	8	9%
8	Anilin, Nitrobenzol und Wasser vermischt und die konzentrierte Schwefelsäure unter Abkühlen zugegeben, darauf unter Umrühren der Aldehyd zugesetzt.	2	160°	siedet bei 123°	33	23	15	62	30	18%
9	Wie Nr. 8.	—	160°	—	33	23	15	62	60	19%

10	Wie Nr. 8.	3	140° bis 150°	—	33	23	15	63	90	16%
11	Wie Nr. 8.	—	—	—	33	40	7	107	17	25%
12	Wie Nr. 8.	—	135° bis 140°	siedet bei 117°	33	46	15	124	120	14%
13	Anilin, Nitrobenzol und 50 g Schwefelsäure wurden vermischt, dann 100 g Schwefelsäuredihydrat (aus 73 g konzentrierter Schwefelsäure und 27 g Wasser) dazugegeben.	3	170° bis 190°	142° bis 146°	33	46	15	123	27	36%
14	Wie Nr. 8.	5	145° bis 150° zuletzt 155°	130° bis 137° zuletzt 139°	33	46	8	123	35	45%
15	Wie Nr. 8.	5	131° bis 137°	117° bis 127°	33	46	8	215	68	4·3%
16	Wie Nr. 8.	—	145° bis 153°	137° bis 155°	33	46	8	215	68	4·5%

Nummer des Versuches	Art der Mischung	Zeit der Erhitzung in Stunden	Temperatur		Zimtaldehyd	Anilin	Nitrobenzol	konzentrierte Schwefelsäure	Wasser	Ausbeute
			außen	innen						
17	Wie Nr. 8.	—	150° bis 160°	120° bis 129°	33	30	8	50	15	34%
18	Zimtaldehyd, Anilin und Nitrobenzol wurden vermischt und die Mischung von Säure und Wasser dazugegeben und gemischt.	5	145° bis 147°	135° bis 140°	33	30	8	51	9	27%
19	Wie Nr. 8.	5	145° bis 140°	135° bis 142°	33	93	9	120	12	53%
20	Wie Nr. 8.	4	145° bis 156°	135° bis 144°	33	93	12	105	6	37%
21	Wie Nr. 8.	3	145° bis 147°	135° bis 140°	33	93	9	120	15	47%
22	Das Sulfat wurde zerrieben bevor das Aldehyd dazugemischt wurde.	—	137° bis 147°	133° bis 140°	33	93	12	105	12	29%

Nummer des Versuches	Art der Mischung	Zeit der Erhitzung in Stunden	Temperatur außen	Temperatur innen	Zimtaldehyd	Anilin	As_2O_5	konzentrierte Schwefelsäure	Wasser	Ausbeute
23	Wie Nr. 8.	3	140° bis 143°	135° bis 150°	33	186	9	219	15	44%
24	Das Anilin wurde als gepulvertes Sulfat mit dem Gemisch der übrigen Schwefelsäure und des Wassers übergossen, dann Nitrobenzol und Zimtaldehyd dazugefügt.	5	125° bis 132°	125° bis 134°	33	93	9	120	12	32%
	B. **Versuche mit Schwefelsäure und Arsensäure.**									
25	Das Anilin wurde als Sulfat mit der gepulverten Arsensäure gemischt und die durch das Wasser verdünnte Schwefelsäure dazugegeben.	2	140° bis 145°	135° bis 138°	33	31	9·6	40	4	22%
26	Wie Nr. 25.	2	142° bis 150°	135° bis 142°	33	31	5	40	4	27%

Nummer des Versuches	Art der Mischung	Zeit der Erhitzung in Stunden	Temperatnr außen	Temperatnr innen	Zimtaldehyd	Anilin	Pikrinsäure	konzentrierte Schwefelsäure	Wasser	Ausbeute
C. Versuch mit Schwefelsäure und Pikrinsäure.										
27	Anilin, Pikrinsäure und Wasser wurden vermischt und die verdünnte Säure dazugegeben.	3	140° bis 150°	140° bis 150°	33	93	6	120	12	25%

Nummer des Versuches	Art der Mischung	Temperatur außen	Temperatur innen	Zimtaldehyd	Anilin	Nitrobenzol	Salzsäure 36%	Wasser	Ausbeute
D. Versuche mit Salzsäure und Nitrobenzol.									
28	Anilin, Nitrobenzol und Wasser wurden zusammengemischt und dann die Salzsäure dazugegeben.	180°	115°	33	23	15	200	8	20%
29	Das Anilin wurde in das Chlorhydrat verwandelt, dazu das Nitrobenzol und 10 *g* konzentrierte Salzsäure gefügt, zuletzt erst das Zimtaldehyd beigemischt.	145° bis 147°	115°	33	23	8	10	—	24%
30	In die Mischung der Substanzen mit Salzsäure wurde während des Erhitzens ein Chlorwasserstoffstrom eingeleitet.	140° bis 155°	100° bis 105°	33	23	0	10	—	8%

Es gelang somit in keinem Falle, die Ausbeute über 53 % des Aldehydes gleich 34 % der nach der Formel $C_6H_5.CH:CH.CHO + C_6H_5NH_2$ berechneten Menge zu steigern. Berücksichtigt man außerdem, daß das gewogene Produkt im Durchschnitt 10 % Verunreinigungen enthielt, so ergibt sich nur 48 % beziehungsweise 31 %. Man vergleiche überdies damit einige vorliegende Angaben über die Ausbeute bei andern Basen und Aldehyden beziehungsweise Glyzerin. So führt Skraup[1] für die Darstellung des Chinolins zirka 60 % der theoretischen Ausbeute an, für Methylchinolin 45 bis 47 %, für α-Naphtochinolin 25 %. Rechnet man aber die Ausbeute auf den Aldehyd um, so erhält man unter Annahme der 60 % Ausbeute im ersten Falle 23 *g* Anilin und so von den verwendeten 120 *g* Glyzerin beziehungsweise 73 *g* Acroleïn nur 31 % der berechneten Ausbeute, also ebenfalls nicht mehr, als ich bei der Darstellung des α-Phenylchinolins gefunden habe.

Die Unmöglichkeit, auch nur annähernd die Hälfte der erwarteten Menge der neuen Base zu erhalten, legt die Annahme nahe, daß in diesem Falle ebenso, wie es auch bei anderen Chinolinsynthesen angenommen wird, immer zwei Molekel Aldehyd in Wirksamkeit treten, etwa so, daß im ersten Stadium in normaler Weise eine Aldolbildung eintritt und dann erst unter Wasserabspaltung und unter Bildung noch nicht bekannter Körper die Ringschließung vor sich geht. Dies erklärt ungezwungen den Verlust der Hälfte des Aldehydes, wie auch die α-Stellung der Phenylgruppe.

Die Untersuchung der Nebenprodukte bei der Darstellung des α-Phenylchinolins, besonders der substituierten α-Phenylchinoline, dürfte voraussichtlich darüber Aufschluß geben, da jede Aldehydgruppe durch den Phenylrest gekennzeichnet und gezählt ist, also nicht, wie bei der Verwendung von Glyzerin in wenig charakteristischen Verbindungen verloren gehen kann. Doch will ich mir diese Untersuchung nicht vorbehalten.

Die Resultate wurden aber auch nach andern Richtungen hin gesichtet und so folgendes gefunden:

---

[1] Skraup, Wiener akadem. Ber., 1883, 1089 und Monatshefte für Chemie, 2, 140.



1. Die Ausbeute ist dann am besten, wenn die Temperatur der Reaktionsmasse bei 135° bis 145° liegt (siehe Versuche Nr. 14, 19, 21, 23).

2. Die Reaktion darf nur wenig bemerkbar sein, was dann der Fall ist, wenn die vorhandene Säure nicht zu stark ist. Daher ist Wasserzusatz bei der Anwendung von Schwefelsäure zur Erzielung einer besseren Ausbeute geboten. Nimmt man an, daß Anilin mit Schwefelsäure zu Sulfat verbunden ist, so bleibt (und muß bleiben, sonst verläuft die Reaktion in anderer Richtung) eine größere Menge frei, welche, wenn die Ausbeute gut ist, zum vorhandenen beziehungsweise, wie in nachfolgender Tabelle angenommen ist, zum vorhandenen + maximal gebildeten Wasser in einem gewissen Verhältnis steht, wie folgende Tabelle zeigt.

Nummer des Versuches	Verhältnis des Wassers zur freien Schwefelsäure	Ausbeute in Prozenten
1	$\frac{4\cdot5}{16} = 0\cdot28$	2
2	$\frac{9}{21} = 0\cdot43$	17
3	$\frac{23}{37} = 0\cdot62$	29
4	$\frac{13}{4} = 3\cdot2$	18
5	$\frac{9}{9} = 1\cdot0$	17
6	$\frac{14}{16} = 0\cdot87$	25
7	$\frac{17}{43} = 0\cdot39$	9
8	$\frac{39}{38} = 1\cdot0$	18
9	$\frac{69}{38} = 1\cdot8$	19
10	$\frac{99}{39} = 2\cdot5$	16

Ordnet man diese Daten nach dem Werte des Verhältnisses des Wassers zur freien Schwefelsäure in aufsteigender Reihe und stellt sie zusammen mit den entsprechenden Zahlen der Ausbeute, so ergibt sich folgende Tabelle:

Wasser : freie Schwefelsäure	0·28	0·39	0·43	0·62	0·87	1·0	1·0	1·8	2·5	3·2
Ausbeute	2	9	17	29	25	17	18	19	16	18

Daraus erhellt ohneweiters die Abhängigkeit der Ausbeute von dem Verhältnis des Wassers zur freien Säure und es ergibt sich ein Maximum bei den Werten von 0·6 bis 0·9.

3. Ob als Oxydationsmittel Nitrobenzol, Arsensäure oder Pikrinsäure verwendet wird, beeinflußt unter sonst gleichen Umständen nicht merklich das Resultat. Auch kann ohne Schaden bloß die Hälfte der nach der bisherigen Rechnung nötigen Menge verwendet werden.

4. Die Vermehrung des Anilinsulfates vermehrt auch, wie erwartet, die Ausbeute unter sonst gleichen Umständen. Auch hier ist das Verhältnis von Säure zu Wasser zu beachten.

5 Ein großer Überschuß von Säure, auch verdünnter, ist schädlich (siehe Versuche Nr. 15 und 16).

Es wird sich somit empfehlen, in Zukunft bei der Darstellung neuer Basen durch die Skraup'sche Reaktion von vornherein ein gewisses Verhältnis des Wassers zur freien Säure einzuhalten, das etwa dem Werte 0·6 bis 0·9 entspricht, bei billigen Ausgangsbasen diese in verhältnismäßig größerer Menge zu verwenden und genau die Temperatur der Reaktionsmasse zu regulieren (bei 135 bis 145° C. zu erhalten).

Über das Ononin

(III. Mitteilung)

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1904.)

In meiner letzten Mitteilung[1] über das Ononin habe ich darauf hingewiesen, daß die Löslichkeit dieses Stoffes in Natriumcarbonatlösung dahin gedeutet werden könnte, daß eine Carboxylgruppe im Ononetinmolekül vorhanden sei. Es wären dann ähnliche Beziehungen zwischen Ononetin und Formononetin anzunehmen, wie zwischen der Cumarinsäure und dem Cumarin. Das ähnliche Verhalten mit dem Umbelliferon bei der Kaliumhydroxydschmelze, wobei gleichfalls β-Resorcylsäure gebildet wird, würde dieser Vermutung eine wesentliche Stütze verleihen. Um diese Frage endgültig zu entscheiden, wurde Formononetin durch Kochen mit Barytwasser zersetzt und in die Lösung Kohlendioxyd eingeleitet; aus dem ausgeschiedenen Niederschlage konnte durch Alkohol Ononetin entzogen werden.

Da das Ononetin sich in seiner Molekularzusammensetzung außer durch die abgespaltene Formylgruppe auch noch durch den Mehrgehalt eines Moleküls Wasser vom Formononetin unterscheidet, so ist wohl kaum anzunehmen, daß das Ononetin ein Lakton — wie das Cumarin — sei. Die einzige Möglichkeit wäre die, daß das Formononetin

---

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 132.

zwei Moleküle Wasser aufnimmt, wovon eines zur Lösung einer äthylenoxydartigen Bindung, das andere zur Spaltung des Cumarinringes verbraucht würde. Dann könnte bei der Fällung durch Kohlendioxyd sich immerhin der Laktonring wieder schließen und das Ononetin doch saure Eigenschaften besitzen und zwei Hydroxylgruppen mehr enthalten als das Formononetin.

Daß das Ononetin seine sauren Eigenschaften keiner Carboxylgruppe verdankt, geht auch schon daraus hervor, daß es mit Ammoniak nur ein sehr unbeständiges Salz bildet, das schon beim Stehen der Lösung an der Luft wieder Ammoniak abspaltet. Nebenbei scheint das Ammoniak aber wenigstens teilweise verändernd auf das Ononetin einzuwirken, denn letzteres zeigt nach der Ausscheidung aus der ammoniakalischen Lösung etwas andere Eigenschaften.

Die Vermutung, daß das Ononetin ein Cumarinderivat sei, hatte gleichzeitig auch die Erörterung der Frage näher gerückt, ob die Formel $C_{18}H_{16}O_5$ tatsächlich der richtige Ausdruck für die Zusammensetzung des Ononetins ist. Bekanntlich scheitert die Bestimmung des Molekulargewichtes des Formononetins an der geringen Löslichkeit dieser Verbindung, so daß das Acetylprodukt zur Feststellung der Molekulargröße herangezogen werden mußte. Die auffallende Übereinstimmung der Zusammensetzung aller aus dem Ononin gewonnenen Derivate mit zwei Formeln

$$C_{25}H_{26}O_{11} \quad \text{und} \quad C_{29}H_{32}O_{13}$$

einerseits und der nicht allzugroße Unterschied in den Molekulargewichten beider andererseits machten es wünschenswert, die Entscheidung durch einen weiteren Versuch zu stützen. Da das Ononetin sich in vielen Lösungsmitteln leicht löst, schien es zu einer Molekulargewichtsbestimmung gut geeignet und diese wurde deshalb unter Verwendung von Äther als Lösungsmittel vorgenommen. Sie bestätigte die Richtigkeit der kleineren Formel.

In folgender Übersicht sind alle wichtigeren Ononinderivate nebst den bei ihrer Analyse gefundenen Zahlen und den für beide Formeln berechneten Werten zusammengestellt.

Substanz	Gefundene Werte	Berechnet unter Zugrundelegung der Ononinformel $C_{25}H_{26}O_{11}$	Berechnet unter Zugrundelegung der Ononinformel $C_{29}H_{32}O_{13}$
Ononin	C .... 60·01	59·76	59·18
	H .... 5·32	5·18	5·45
Onospin	C .... 59·92	60·76	60·00
	H .... 5·86	5·49	5·71
Ononetin	C .... 69·24	69·23	69·47
	H .... 5·43	5·13	5·26
	Mol.-Gew. { 290, 308	312	380
	Methoxyl ..... 8·58	9·93	8·16

Substanz	Gefundene Werte	Berechnet unter Zugrundelegung der Ononinformel $C_{25}H_{26}O_{11}$	Berechnet unter Zugrundelegung der Ononinformel $C_{29}H_{32}O_{13}$
Formononetin	C .... 70·63 H .... 4·38	70·80 4·31	70·77 4·61
	Methoxyl...... 8·31	9·63	7·94
Norformononetin	C .... 70·39 H .... 4·06	70·13 3·89	70·21 4·25
Acetylformononetin	C .... 68·87 H .... 4·49	69·23 4·39	69·44, 4·63 } Monoacetylverbindung 68·35, 4·64 } Diacetylverbindung
	Mol.-Gew. 293	364	432 Monoacetylverbindung 474 Diacetylverbindung

Acetylononetin *a)*	C . ... 69·47 H .... 4·83	69·81 } (Diacetylverb. — H_2O) 4·76 }	69·95 } (Diacetylverbindung H_2O) 4·93 }
Acetylononetin *b)*	C .... 65·55 H .... 5·29	65·75 } (Triacetylverb.) 5·02 } 65·00 } (Tetraacetylverb.) 5·00 }	65·70 } Tetraacetylverbindung 5·11 } 65·08 } Pentaacetylverbindung 5·08 }
	Acetyl .... 34·20	29·45 Triacetylverb. 35·83 Tetraacetylverb.	31·39 Tetraacetylverbindung 36·40 Pentaacetylverbindung
Methylformononetin	C .... 71·12 H .... 4·87	71·43 4·76	71·29 } Monomethylformononetin 4·95 } 71·77 } Dimethylformononetin 5·26 }
	Methoxyl ...... 18·16	18·45	15·30 Monomethylformononetin 22·25 Dimethylformononetin
Methylononetin	C .... 69·45 H . ... 5·67	69·93 5·52	70·05 } Monomethylononetin 5·58 } 70·59 } Dimethylononetin 5·88 }

Es geht wohl hieraus mit ziemlicher Sicherheit hervor, daß die Formel $C_{25}H_{26}O_{11}$ als der richtige Ausdruck für die Zusammensetzung des Ononins angesehen werden muß.

Nebst den Molekulargewichtsbestimmungen sprechen hiefür besonders die gefundenen Werte für Methoxyl. Abgesehen davon, daß die Methoxylbestimmung im Methylformononetin gar nicht für die größere Formel stimmt, ist es auch sehr unwahrscheinlich, daß bei der Methoxylbestimmung im Ononetin und Formononetin zuviel Methoxyl gefunden wurde, da reine Jodwasserstoffsäure zur Verwendung kam.

Um zu sehen, ob bei der Lösung des Formononetins in kalter Kalilauge eine tiefergreifende Veränderung des Moleküls stattfindet oder ob lediglich die Bildung eines Kaliumsalzes erfolgt, wurde das Formononetin aus der alkalischen Lösung durch Säuren ausgefällt. Es zeigte sich hiebei, daß die Verbindung unverändert wieder ausfällt. Bei der Lösung des Formononetins in Alkalien konnte die Beobachtung gemacht werden, daß diese Verbindung, die sich ohnehin nur sehr langsam in Alkalien löst, manchmal darin nahezu unlöslich ist. Worauf dieses verschiedene Verhalten des auf gleiche Weise aus demselben Ononin dargestellten Formononetin, das auch sonst keine Verschiedenheit aufwies, zurückzuführen sei, konnte bisher nicht ermittelt werden.

In meiner letzten Mitteilung über das Ononin habe ich berichtet, daß bei der Kaliumhydroxydschmelze des Formononetins β-Resorcylsäure erhalten werden konnte. Um die Konstitution des Ononins weiter aufzuklären, habe ich vorerst die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die β-Resorcylsäure studiert. Es zeigte sich, daß diese Verbindung verhältnismäßig leicht oxydierbar ist und beispielsweise durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung vollständig in Wasser und Kohlendioxyd übergeführt wird. Damit war die Möglichkeit einer Zerstörung desjenigen Komplexes gegeben, der bei der Kaliumhydroxydschmelze die β-Resorcylsäure liefert und es war somit Hoffnung vorhanden, auf diesem Wege ein weiteres Teilstück des Moleküls zu erhalten. Die Erwartung bestätigte sich, denn bei der Oxydation des Formononetins in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat konnte

Anissäure gewonnen werden. Daß die Anissäure aus dem β-Resorcylsäurerest entstehe, ist wohl ohneweiters ausgeschlossen, eher könnte es möglich erscheinen, daß der Anissäurerest bei der Kaliumhydroxydschmelze β-Resorcylsäure liefere.

Die Kaliumhydroxydschmelze der Anissäure wurde bereits von Barth studiert und hiebei *p*-Oxybenzoesäure erhalten. Ich habe den Versuch unter Einhaltung der bei der Kaliumhydroxydschmelze des Formononetins beobachteten Bedingungen wiederholt und dasselbe Resultat wie Barth erhalten. Die Untersuchung der neben Anissäure entstehenden Oxydationsprodukte zeigte, daß sie ebenfalls aus dem Anissäurekomplex stammen und vermutlich als Zwischenprodukte der Oxydation aufzufassen sind. Die nähere Untersuchung dieser Substanz war ihrer geringen Menge wegen nicht durchführbar. Es gelang auch nicht, durch unvollständige Oxydation Zwischenprodukte in solcher Menge zu erhalten als zu ihrer genaueren Untersuchung erforderlich wäre.

Da es mir wünschenswert erschien, bei der Oxydation des Formononetins beide Reste, den β-Resorcylsäure- und den Anissäurerest auf einmal zu fassen, versuchte ich die Verwendung anderer Oxydationsmittel, erhielt aber nur mittels Salpetersäure kristallisierte Stoffe. Doch auch bei Verwendung von Salpetersäure wäre eine Trennung der Oxydationsprodukte nur bei größerem Materialaufwand möglich und ich begnügte mich daher mit der Isolierung einer einzigen Verbindung, die sich als ein Trinitrodioxybenzol erwies. Von der Styphninsäure, mit der diese Verbindung große Ähnlichkeit zeigt, unterscheidet sie sich etwas im Schmelzpunkt und überdies dadurch, daß das — dem styphninsauren Silber übrigens zum Verwechseln ähnliche — Silbersalz bei 100° wasserfrei ist. Voraussichtlich handelt es sich hier um eine mit der Styphninsäure isomere Verbindung.

Aus der zur Oxydation des Formononetins verbrauchten Kaliumpermanganatmenge berechnet sich, daß für jedes Formononetinmolekül 18 Atome Sauerstoff verbraucht wurden, was mit der Menge, die zur Oxydation des Moleküls zu Anissäure, Kohlendioxyd und Wasser nötig ist (20 Atome O für

jedes Molekül), nahe übereinstimmt. Hieraus folgt, daß eine größere Formel als $C_{19}H_{14}O_5$ für das Formononetin unwahrscheinlich ist.

Da außer solchen Spaltstücken, die aus dem Anissäurekomplex stammen, keine anderen aufgefunden wurden, müßte bei der Oxydation eines größeren Moleküls eine wesentlich größere Sauerstoffmenge erforderlich sein. Andrerseits macht aber der große Kaliumpermanganatverbrauch auch das Vorhandensein von doppelten Bindungen im Moleküle wahrscheinlich.

Um hierüber näheren Aufschluß zu erhalten, wurde das Verhalten des Formononetins beziehungsweise Ononetins gegen Brom untersucht. Beim Formononetin ergaben sich wegen der geringen Löslichkeit dieses Stoffes einige Schwierigkeiten.

Bei Verwendung einer Lösung von Brom in Eisessig und Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 125° war die Reaktion jedenfalls verwickelter Natur, denn beim Öffnen des Rohres entwich Bromwasserstoff und die Analyse des übrigens nicht vollkommen einheitlichen Produktes zeigte, daß zumindestens teilweise Substitution stattgefunden haben mußte.

Wird die Lösung von Formononetin in möglichst wenig Kalilauge mit Bromwasser versetzt, so fallen ebenfalls bromhältige Verbindungen aus, die aber auch nicht völlig rein erhalten werden können; es scheint, daß auch beim Umkristallisieren geringe Veränderungen stattfinden. Jedenfalls steht fest, daß auf diesem Wege Substanzen entstehen, die keine reinen Additionsprodukte sind, ja möglicherweise sogar größtenteils durch Substitution entstanden sind.

Einen näheren Einblick in diese Verhältnisse gestattete die Untersuchung der Einwirkung von Brom auf Ononetin. Wird eine Lösung von Ononetin in Chloroform mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, so werden rasch etwas mehr als 4 Atome Brom aufgenommen. Trotzdem lassen sich aus der Lösung keine Verbindungen gewinnen, die mehr als etwas über 2 Atome Brom enthalten. Es mußte also beim Umkristallisieren, teilweise schon beim Verdunsten

der Chloroformlösung, Brom weggegangen sein. Die Analyse der ebenfalls nicht einheitlichen Produkte weist gleichfalls auf teilweise Substitution hin.

Scheinbar ähnliche Verhältnisse sind in letzter Zeit von Karl Hell und H. Stockmayer[1] und Karl Hell und H. Bauer[2] bei aromatischen Propenverbindungen beobachtet worden. Wird nämlich beispielsweise das Anisylphenylpropen in Chloroform- oder Ätherlösung mit Brom behandelt, so bildet sich ein Dibromid, das jedoch schon beim Verdunsten des Lösungsmittels unter Bromwasserstoffentwicklung in 1-Phenyl-1-Anisyl-2-Brompropen übergeht, das bei weiterer Einwirkung von Brom Bromsubstitutionsprodukte bildet. Worauf dieses eigentümliche Verhalten zurückzuführen ist, bedarf wohl noch weiterer Untersuchung, doch scheint es sicherzustehen, daß gewisse Atomgruppierungen die Bildung beständiger Bromadditionsprodukte verhindern. Ein solcher Fall dürfte nun auch im Ononinmoleküle vorliegen; ein merkwürdiges Zusammentreffen der Beobachtungen liegt darin, daß das Ononin ebenfalls einen Anisylkomplex enthält.

Aus allen bisher angestellten Versuchen läßt sich nun zunächst für das Ononetin folgende Strukturformel aufstellen:

```
              [C5H2(OH)2]
             /           \
            C             C
     HC //    \ C.OH  HC //  \ CH
       |      ||        |     ||
     HC \\    / CH    HC \\  / CH
          C.OH            C.OCH3
```

Was die Konstitution der Gruppe $C_5H_2(OH)_2$ anbelangt, so muß diese schon wegen der Vierwertigkeit des Kohlenstoffes doppelte Bindungen aufweisen; zwei doppelte Bindungen sind durch die Untersuchung der Einwirkung des Broms auf das Ononetin experimentell erwiesen. Für das

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., *37*, 225 bis 230.

[2] Ibid. 230 bis 233.

Vorhandensein doppelter Bindungen spricht ferner das Ve halten des Ononetins gegen alkalische Kaliumpermangana lösung.

Die Frage, ob der Komplex $C_5H_2(OH)_2$ eine offene Ket bildet oder ob er ringförmig ist, muß vorderhand noch ur beantwortet bleiben und sie dürfte nur unter Verwendung vo größeren Ononinmengen gelöst werden können. Für beid Fälle ließen sich aber auch jetzt schon Strukturformeln ar geben.

```
 H        OH   OH   H
 C = C = C  — C  = C
 |                  |
 C                  C
HC   COH        HC    CH
HC   CH         HC    CH
 C.OH              C.OCH3
```

I.

```
HC === C(OH)          CH   CH
|          \
|           CH—C               C.OCH3
|          /
C === C               CH   CH
|     |
C     OH
HC   COH
HC   CH
 COH
```

II.

Aus Formel I lassen sich durch Vertauschung der doppelten Bindungen sowie der Wasserstoffatome und Hydroxylgruppen mehrere andere ableiten, die aber alle denselben Typus vorstellen; ebenso wären auch noch andere zyklische Formeln möglich. Meiner Ansicht nach haben die Formeln vom Typus I mehr Wahrscheinlichkeit, denn sie lassen sowohl die Bildung von Anissäure bei der Oxydation als auch die Entstehung von β-Resorcylsäure bei der Kalischmelze etwas ungezwungener erklären. Was das Formononetin betrifft, so

unterscheidet sich dieses vom Ononetin erstens dadurch, daß eine Hydroxylgruppe an Stelle von Wasserstoff das Radikal Formyl enthält, dann aber auch durch das Vorhandensein einer äthylenoxydartigen Bindung an Stelle zweier Hydroxylgruppen. Es ist bisher nicht möglich, den Ort der äthylenoxydartigen Bindung anzugeben oder festzustellen, in welches Hydroxyl das Ameisensäureradikal eingetreten ist. Soviel aber kann gesagt werden, daß es wahrscheinlich ist, daß eine Hydroxylgruppe des Resorcylsäurerestes entweder verestert ist oder an der äthylenoxydartigen Bindung teilnimmt, denn sonst wäre die geringe Löslichkeit des Formononetins in Kalilauge schwer erklärlich. Ebenso bleibt es vorläufig dahingestellt, in welchem Hydroxyl der Zuckerrest im Ononin enthalten ist.

Vielleicht gelingt es mir durch synthetische Versuche, die ich demnächst anstellen werde, noch etwas Näheres über den feineren Bau des Ononinmoleküls zu erfahren.

Anmerkung. Bei der Kaliumhydroxydschmelze des Formononetins entstehen geringe Mengen einer Verbindung, die durch Eisenchlorid grün gefärbt wird; man könnte nun geneigt sein, hieraus auf das Vorhandensein eines Brenzkatechin- oder Protokatechusäurerestes im Ononinmoleküle zu schließen. Nun wird aber das Vorhandensein eines solchen durch keine andere Beobachtung bestätigt, andrerseits entsteht auch bei der Kaliumpermanganatoxydation eine Verbindung, die durch Jodwasserstoff in eine Substanz verwandelt wird, die die gleiche Eisenreaktion zeigt, aber sicher kein Brenzkatechinderivat ist. Möglicherweise könnte die Bildung einer vom Brenzkatechin sich ableitenden Verbindung in der Kalischmelze auch unter Vermittlung der β-Resorcylsäure erfolgen, da nach den Beobachtungen von Barth Resorcin bei der Alkalischmelze geringe Mengen von Brenzkatechin liefert.

Experimenteller Teil.

Überführung von Formononetin in Ononetin.

Um zu entscheiden, ob das Ononetin zum Formononetin in derselben Beziehung steht wie eine Oxysäure zum zugehörigen Lakton, wurde die Darstellung des Ononetins aus Formononetin auf folgende Weise vorgenommen.

3 *g* Formononetin wurden mit Barytwasser eine Stunde gekocht, die erhaltene Lösung abgekühlt und gewaschenes Kohlendioxyd eingeleitet. Nachdem der Niederschlag noch über Nacht gestanden hatte, wurde er abfiltriert (das Filtrat gibt mit Salzsäure nur noch eine sehr schwache Trübung) und hierauf mit Alkohol extrahiert. Die alkoholische Lösung gibt nach Zusatz von Wasser und Umkristallisieren der ausfallenden Kristalle reines Ononetin. Es wird also diese Verbindung durch Kohlensäure aus alkalischen Lösungen ausgefällt, trotzdem sich das Ononetin in Natriumcarbonatlösung unter Kohlendioxydentwicklung löst. Anschließend möchte ich erwähnen, daß es mir nun auch gelungen ist, eine Methode zur Darstellung von reinem Ononetin aus Formononetin zu finden. Zu diesem Zwecke wird die durch Kochen von Formononetin mit Barytwasser erhaltene Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand aus viel heißem Wasser umkristallisiert. Vom Wasser ist womöglich schon das erste Mal so viel anzuwenden, daß alles beim Kochen in Lösung geht, da sich sonst die unlösliche Modifikation bildet, die ein Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erfordert. Die aus Wasser beim Erkalten ausfallenden Kristalle sind nahezu ganz farblos.

Molekulargewichtsbestimmung des Ononetins.

Formononetin löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so schwierig, daß eine Molekulargewichtsbestimmung selbst auf ebullioskopischem Wege kaum durchführbar erscheint, wenigstens haben Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, nicht zum Ziele geführt. Hingegen ist das Ononetin

weitaus leichter löslich und deshalb für Molekulargewichtsbestimmungen geeignet. Ich habe als Lösungsmittel absoluten Äther benützt, trotzdem Hlasiwetz die Verbindung als nur »etwas löslich in warmem Äther« bezeichnet. Daß sich Ononetin reichlich in Äther löst, geht schon daraus hervor, daß ich es bei seiner Darstellung nahezu quantitativ mit kaltem Äther aufnehmen konnte.

Der Grund für diesen Widerspruch liegt darin, daß auch Äther bei längerer Einwirkung die Löslichkeit des Ononetins wesentlich verringerte. So war auch das nach der Molekulargewichtsbestimmung aus der ätherischen Lösung bei deren Erkalten ausgefallene Ononetin in diesem Lösungsmittel wesentlich schwerer löslich.

	Gewicht		Konzentration	Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnetes Molekulargewicht für $C_{18}H_{16}O_5$
	des Lösungsmittels	der Substanz				
1.	15·05 *g*	0·4856 *g*	3·227	0·234°	290	312
2.	15·05	0·7945	5·279	0·362	308	

Einwirkung von Ammoniak auf Ononetin.

Wird Ononetin mit verdünnter Ammoniaklösung übergossen, so löst es sich darin auf. Die Lösung färbt sich bald grün und beim Stehen an der Luft scheiden sich allmählich Kristallkrusten aus, die, nach dem Trocknen mit Kalilauge erwärmt, keinen Geruch nach Ammoniak entwickeln. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol zeigen sie die charakteristische Form der Ononetinkristalle, wie auch deren Schmelzpunkt. Ein gewisser Unterschied, vielleicht von einer geringen Menge anhaftender Verunreinigungen herrührend, ist aber doch vorhanden, denn sie lösen sich in Kalilauge mit grüner Farbe und aus dieser Lösung fällt Salzsäure eine braunschwarze, harzige Masse.

Einwirkung von kalter, verdünnter Kalilauge auf Formononetin.

Wird feingepulvertes Formononetin mit verdünnter, beiläufig achtprozentiger Kalilauge andauernd geschüttelt, so löst es sich darin mit gelber Farbe auf. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt aus dieser Lösung eine gallertartige Masse aus, die abfiltriert, dann noch feucht mit Alkohol verrieben und schließlich durch Erhitzen darin gelöst wurde. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung tritt die Ausscheidung farbloser, mikroskopischer Nädelchen ein, die bei 263° schmelzen. Das Formononetin wird demnach aus seiner alkoholischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure unverändert wieder ausgeschieden.

Nicht immer geht die Lösung des Formononetins in Kalilauge gleich leicht vor sich; manchmal scheint die Löslichkeit der Kristalle so gering zu sein, daß man unbedingt erwärmen muß (es genügt gelindes Erhitzen), um vollständige Lösung zu erzielen.

Da die schwerer löslichen Kristalle auf die gleiche Weise erhalten wurden, sich sonst auch vollkommen identisch mit den leichter löslichen erwiesen, fällt es schwer, einen Grund für dieses Verhalten anzugeben. Ausdrücklich betont sei noch, daß in beiden Fällen in der Reibschale zerriebenes Formononetin zur Verwendung kam. Die meisten in dieser Arbeit mitgeteilten Versuche wurden mit der leichter löslichen Substanz[1] ausgeführt, die Oxydationsversuche und die Kalischmelze mit beiden.

Oxydation des Formononetins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

4 *g* Formononetin wurden in 25 cm^3 Normalkalilauge unter schwachem Erwärmen gelöst und zur abgekühlten gelben Lösung so lange Kaliumpermanganatlösung (Normallösung) zufließen gelassen, als Entfärbung eintrat. Die Flüssigkeit

---

[1] Diese wurde auch in den meisten Fällen bei der Darstellung des Formononetins erhalten.

erwärmt sich hiebei ziemlich stark, weshalb von Zeit zu Zeit gekühlt werden muß. Im ganzen wurden 750 *cm*³ Kaliumpermanganatlösung verbraucht. Ganz vollkommen ist die Oxydation aber auch bei dieser Menge noch nicht, da bei mehrstündigem Stehen noch Entfärbung eintritt; die Reaktion wurde jedoch nicht weitergeführt.

Die von dem massenhaft ausgeschiedenen Braunstein abfiltrierte Flüssigkeit wurde durch einige Tropfen schwefliger Säure entfärbt und dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der Zusatz der Säure bewirkte starkes Aufbrausen (CO_2) und Ausscheidung von winzigen, farblosen Kriställchen. Die saure Flüssigkeit (*F*) wurde nun mit Äther extrahiert, der Äther verdunstet und der Rückstand aus heißem Wasser mehrmals umkristallisiert. Man erhält so lange, farblose Nadeln, die bei 183 bis 184° schmelzen.

Die Kristalle sind in kaltem Wasser nahezu unlöslich und auch in heißem Wasser ziemlich schwer löslich; Alkohol und Äther lösen schon in der Kälte reichliche Mengen. In Natriumcarbonatlösung löst sich die Verbindung unter Aufbrausen; sie ist demnach eine Säure.

Eine geringe Menge von dieser wurde in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak durch Abdunsten entfernt und die verdünnte Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitratlösung versetzt; es fällt ein weißer, chlorsilberähnlicher Niederschlag aus, der aus viel heißem Wasser umkristallisiert, nadelförmige Kristalle liefert.

Die Analyse des Silbersalzes lieferte folgende Zahlen:

I. 0·2752 *g* Substanz gaben 0·0655 *g* H_2O, 0·3707 *g* CO_2 und 0·1142 *g* Ag.
II.[1] 0·2709 *g* Substanz gaben 0·0636 *g* H_2O, 0·3676 *g* CO_2 und 0·1125 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_7O_3Ag$
	I.	II.	
C	36·74	37·00	37·06
H	2·64	2·61	2·70
O	19·13	18·86	18·55
Ag	41·49	41·53	41·69

[1] I und II von verschiedener Darstellung.

Die Analyse weist demnach auf eine Methoxybenzoesäure hin, und zwar muß mit Rücksicht auf den Schmelzpunkt bei der Oxydation Anissäure entstanden sein. Da die Reaktionen dieser Säure nicht besonders charakteristisch sind, wurde eine Methoxylbestimmung vorgenommen.

0·1968 *g* Substanz gaben im Pregl'schen[1] Methoxylbestimmungsapparat 0·3027 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für 1 $O.CH_3$ in $C_8H_8O_3$
$O.CH_3$	20·30	20·39

Der Inhalt des Methoxylbestimmungskölbchens wurde mit schwefliger Säure entfärbt und hierauf mit Äther extrahiert, der Äther verdunstet und der Rückstand aus wenig heißem Wasser kristallisiert. Die auf diese Weise gewonnenen Kristalle schmelzen bei 212°, zersetzen sich beim raschen Erhitzen unter Entwicklung eines starken Phenolgeruches und zeigen auch sonst alle Eigenschaften der Paraoxybenzoesäure (ich erhielt bei Verwendung synthetischer reiner Paraoxybenzoesäure ebenfalls 212° als Schmelzpunkt; die Literatur gibt 210° an). Es unterliegt also keinem Zweifel, daß die bei der Oxydation des Formononetins gebildete Säure Anissäure ist.

Die erste Mutterlauge, die beim Umkristallisieren der rohen Anissäure erhalten worden war, enthält noch geringe Mengen anderer Stoffe. Wird sie bis auf einen kleinen Rest eingedampft, so scheiden sich neuerdings Kristalle aus, die um 155° schmelzen und zweifellos nicht ganz rein sind. Sie sind in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, geben mit Eisenchlorid keine Reaktion und entfärben langsam alkalische Permanganatlösung. Von Natriumcarbonatlösung werden sie unter Entwicklung von Kohlendioxyd aufgenommen. Eine Methoxylbestimmung zeigte, daß sie methoxylhältig sind.

[1] Dieser kompendiöse Apparat kann nur wärmstens empfohlen werden.

Auch die Mutterlauge dieser Kristalle enthält noch eine Verbindung gelöst. Wird diese nämlich bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verdunsten gelassen, so hinterbleibt ein kristallinischer Rückstand, der abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet, unscharf bei 74° schmilzt.

Auch diese Verbindung enthält Methoxyl.

0·1398 *g* Substanz lieferten 0·1490 *g* AgJ, entsprechend 14·07%.

Es ist wohl vollkommen ausgeschlossen, daß dieser Methoxylgehalt von beigemengter Anissäure herrührt, denn bei der geringen Löslichkeit dieser Verbindung in Wasser können wenige Kubikzentimeter kalter Lösung unmöglich so viel Substanz enthalten als nötig wäre, um die hohe Methoxylzahl zu geben.

Die mit Äther extrahierte Flüssigkeit *F* (siehe p. 229) wurde nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat eingedampft und der Rückstand mit Alkohol digeriert. Die alkoholische Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten eine geringe Menge undeutlich kristallinischer Massen, die intensiv nach Anis riechen; auf Zusatz von Wasser verschmiert sich die Substanz. Eine genauere Untersuchung war aus Mangel an Material nicht möglich.

Wird die Auflösung des Formononetins in Kalilauge in der Kälte vorgenommen, so wird bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zwar auch Anissäure erhalten (ein Teil der Analysen wurde an Anissäure gemacht, die auf diesem Weg erhalten war), ihre Reinigung ist aber viel umständlicher als bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren. Am besten gelingt die Reinigung in diesem Falle durch Überführung in das Silbersalz und mehrmaliges Umkristallisieren. Es scheint eben, als ob die Oxydation zur Anissäure stufenweise erfolgen und die Vorbehandlung mit warmer Kalilauge die vollständige Oxydation begünstigen würde. Wie hartnäckig Verunreinigungen gerade an der Anissäure haften, dafür sind die Literaturangaben über den Schmelzpunkt dieser Verbindung ein Beleg.

Die meisten Chemiker gaben 174° als Schmelzpunkt an, bis Oppenheim und Pfaff 184° fanden, den ich an meiner reinen Verbindung bestätigen konnte.

Die bei der Oxydation des Formononetins erhaltene Anissäure gibt, wenn sie noch nicht vollkommen gereinigt ist, mit Jodwasserstoffsäure neben Paraoxybenzoesäure eine geringe Menge einer Verbindung, deren Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wird. Wodurch diese grüne Färbung verursacht wird, konnte nicht ermittelt werden, denn neben Anissäure wurden immer nur die vorstehend beschriebenen Produkte erhalten; diese geben die Eisenreaktion aber auch erst nach dem Kochen mit Jodwasserstoffsäure.

Daß nicht etwa Protokatechusäure oder Brenzkatechin die Ursache sein kann, geht daraus hervor, daß, abgesehen von der Empfindlichkeit dieser Stoffe gegen Oxydationsmittel, ein zweiter methoxylhältiger Rest schon durch den geringen Methoxylgehalt des Ononins vollkommen ausgeschlossen erscheint.

Wurde zur Oxydation eine geringere Menge Kaliumpermanganat verwendet, so konnte keine Anissäure isoliert werden. Man erhält dann durch Extraktion mittels Äther ölige, manchmal gewürzhaft, manchmal direkt cumarinartig riechende Rückstände, aus denen sich nur geringe Mengen kristallisierter Stoffe abscheiden ließen. So wurde bei Anwendung sehr geringer Permanganatmengen (auf 4 *g* Formononetin 200 cm^3 Normalkaliumpermanganat) ein Körper erhalten, der in Form eines bei 213 bis 214° schmelzenden kristallisierten Hydrazons isoliert werden konnte. Die Analyse ergab einen Gehalt von 71·10% Kohlenstoff und 5·46% Wasserstoff. Weil aber zur näheren Untersuchung der Substanz so viel Ononin verwendet werden müßte, daß die zu erwartenden Resultate hiezu jedenfalls in keinem Verhältnisse stehen würden, so unterblieb seine eingehendere Untersuchung.

Bei etwas größeren Mengen an Kaliumpermanganat treten vorwiegend die schon früher beschriebenen methoxylhältigen Produkte vom Schmelzpunkt 150 bis 160° und 74° auf (vergl.

p. 231); auch ihre Mengen sind aber so klein, daß eine Reindarstellung und eingehendere Untersuchung aussichtslos erschien; nebstbei entstehen Spuren eines intensiv nach Cumarin riechenden Öles und sehr geringe Mengen an Anissäure.

Oxydation von Formononetin mit Salpetersäure.

3 *g* Formononetin wurden mit 100 cm^3 Salpetersäure (erzeugt aus 25 cm^3 Säure von der Dichte 1·4 und 75 cm^3 Wasser) unter Rückflußkühlung $2^1/_2$ Stunden gekocht. Es entweichen braune Dämpfe und auf der Flüssigkeit zeigen sich geschmolzene, ölige Massen, die allmählich größtenteils in Lösung gehen. Von der geringen Menge des ungelöst gebliebenen Öles[1] wurde noch heiß filtriert und das Filtrat erkalten gelassen.

Es gelangte eine kristallinische Masse vom Schmelzpunkt 186° zur Ausscheidung, während aus dem Filtrate hievon beim Verdunsten Kristalle vom Schmelzpunkt 148° erhalten werden konnten. Werden diese Kristalle mit etwas Kalilauge verrieben, so bleibt ein Teil ungelöst, während der Rest in Lösung geht. Aus dieser alkalischen Lösung scheidet Salpetersäure wieder Kristalle aus, die aber jedenfalls noch ein Gemenge mehrerer Verbindungen sind, wie schon der unscharfe Schmelzpunkt 150 bis 155° andeutet. Zu einer Trennung reichte ihre Menge nicht aus.

Das ungelöst gebliebene Kaliumsalz wurde mit Salpetersäure zersetzt und die dabei erhaltene Substanz in verdünntem Ammoniak gelöst. Die orangegefärbte Lösung wurde zum Sieden erhitzt und hierauf heiß mit Silbernitratlösung versetzt.

Beim Erkalten fiel ein dicker Niederschlag aus, der aus kugeligen Kristallaggregaten und Blättchen bestand. Er wurde in einer etwas größeren Menge heißen Wassers gelöst und die Lösung erkalten gelassen. Von den ausgeschiedenen goldgelben Blättchen wurde abfiltriert und das Filtrat verdunsten

---

[1] Es erstarrte beim Erkalten zu einem gelben Harze.

gelassen, wodurch allmählich büschelförmige Kristallkomplex vom Aussehen des styphninsauren Silbers zur Ausscheidung gelangten.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung lieferte folgende Zahlen:

0·2480 *g* Substanz gaben 0·1538 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ag_2C_6HN_3O_8$
Ag	46·67	47·06

Der Schmelzpunkt der aus dem Silbersalz durch Salpetersäure gewonnenen freien Säure lag bei 163°; sie ist in vollkommen trockenem Zustande nahezu weiß, wird aber beim Befeuchten mit Wasser intensiv gelb.

Die oben gefundenen Zahlen stimmen für ein Trinitrodioxybenzol. Da Styphninsäure, auf die das Aussehen der Kristalle des Silbersalzes hinweisen würde, bei 175° schmilzt und styphninsaures Silber bisher stets mit einem Molekül Kristallwasser, das bei 100° nicht entweicht, beobachtet wurde, ist es zum mindesten wahrscheinlich, daß ein Isomeres dieser Verbindung vorliegt.[1] Aller Wahrscheinlichkeit wird sich dieses bloß durch die Stellung der Nitrogruppen unterscheiden.

Einwirkung von Brom auf das Formononetin in alkalischer Lösung.

Nachdem sich das Formononetin in den gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln nur schwer löst, so wurde versucht, die Bromierung in alkalischer Lösung durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurden 4 *g* Formononetin unter Schütteln in verdünnter, kalter Kalilauge unter Vermeidung eines Überschusses von letzterer gelöst und hierauf so lange Bromwasser zugesetzt, bis ein deutlicher Überschuß vorhanden war. Dies ist außer an der Farbe der Flüssigkeit auch noch daran zu erkennen, daß weiterer Zusatz keinen Niederschlag mehr erzeugt. Der orangerote Niederschlag wurde abfiltriert, mit

[1] Versuche hierüber sind im Gange und werden demnächst veröffentlicht werden.

Wasser gründlich gewaschen und nach dem Trocknen[1] mit Alkohol gekocht, wobei fast nichts in Lösung ging. Die heiße, dunkelrotbraune Lösung lieferte beim Erkalten eine geringe Menge einer bei 250 bis 256° schmelzenden Substanz, die sich bei weiterer Untersuchung als identisch mit der Hauptmasse des Bromierungsproduktes erwies; die Mutterlauge dieser Substanz lieferte nur Spuren eines rotbraunen, amorphen Stoffes.

Der in Alkohol ungelöst gebliebene Anteil des Bromierungsproduktes wurde nun mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge Xylol am Rückflußkühler gekocht, hierauf filtriert und der Rückstand neuerdings mit heißem Xylol behandelt, bis alles bis auf einen ganz geringen Rest in Lösung gegangen war. Dieser Rest, dessen Menge zur Analyse nicht hinreichte, war dunkelgefärbt und sinterte in der Schmelzpunktskapillare allmählich zusammen, ohne jedoch selbst bei 270° schon ganz geschmolzen zu sein.

Die heißen, xylolischen Lösungen schieden beim Erkalten aus mikroskopischen Prismen bestehende Kristalle aus; die erste Fraktion (1 *g*) zeigte den Schmelzpunkt 249 bis 251°, die zweite (4 *g*) schmolz bei 252°. In Bezug auf das Verhalten zu Lösungsmitteln erwiesen sich beide Fraktionen als identisch. Die Substanz ist in Wasser praktisch unlöslich, löst sich etwas in heißem Alkohol, leichter in heißem Benzol und noch leichter in heißem Xylol oder Eisessig.

Die Analyse der zweiten (reineren) Fraktion lieferte folgende Zahlen:

I. 0·4635 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·5030 *g* Silberbromid.
II. 0·2657 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·0370 *g* H_2O und 0·3770 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für		
		$C_{19}H_{14}O_5Br_4$	$C_{19}H_{10}O_5Br_4$	$C_{19}H_{11}O_5Br_3$
C	38·70	35·51	35·74	40·89
H	1·55	2·18	1·56	1·96
Br..........	46·18	49·84	50·16	42·93

[1] Der Rückstand roch selbst in vollkommen trockenem Zustande noch immer etwas nach Brom.

Um zu erfahren, ob sich die Substanz nicht durch ein anderes Lösungsmittel noch weiter reinigen lasse, wurde sie aus heißem Eisessig umkristallisiert. Sie bestand nun abermals aus blendendweißen, winzigen Prismen, die bei 262° schmolzen und bei der Analyse folgende Werte lieferten:

0·2706 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·0476 *g* H_2O und 0·3809 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	
C	38·39	Berechnete Werte
H	1·95	siehe oben!

Trotz der geringen Änderung in der Zusammensetzung wichen die Zahlen also noch immer von den berechneten stark ab.

Eine Neudarstellung gab im wesentlichen dieselben Resultate, trotzdem nun bloß aus Alkohol umkristallisiert wurde. Die diesmal bei 242° schmelzende Substanz, die unter dem Mikroskope dasselbe Aussehen zeigte wie die früher erhaltenen Substanzen, lieferte bei der Brombestimmung folgende Werte:

0·4455 *g* Substanz gaben 0·4694 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden
Br..........	46·83

Um nun sichere Gewähr dafür zu haben, daß das Brom vom Anfang an im Überschusse vorhanden ist, wurde die Lösung des Formononetins in Kalilauge in Bromwasser getropft. Die amorphe, braungelbe Ausscheidung wurde nach dem Trocknen mit Eisessig am Rückflußkühler gekocht. Hiebei zeigte sich nun ein eigentümliches Verhalten; die anfangs dunkelbraunrote Flüssigkeit wird nämlich allmählich lichter, während sich im Kühler lichtbraune Dämpfe (Bromwasserstoff?) zeigen.

Aus der heißen Lösung schieden sich beim Erkalten mikroskopisch kleine, aus Prismen bestehende Kristalle aus, deren Schmelzpunkt bei 248 bis 249° lag. Nochmaliges Umkristallisieren aus Eisessig[1] erhöhte den Schmelzpunkt auf 250 bis 251°.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers waren die gleichen wie bei den vorhin beschriebenen Substanzen; mit Braunstein und konzentrierter Schwefelsäure lieferte er eine braune Flüssigkeit, die allmählich rot wurde.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

I. 0·3977 *g* Substanz (vom Schmelzpunkte 249°) gaben 0·4474 *g* AgBr.
II. 0·2465 *g* Substanz (vom Schmelzpunkte 251°) gaben 0·0400 *g* H_2O und 0·3409 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_5Br_4$	Berechnet für $C_{19}H_{10}O_5Br_4$
C	37·72	35·51	35·74
H	1·80	2·18	1·56
Br	47·87	49·84	50·16

Es war demnach unmöglich, auf diesem Wege zu einem einheitlichen Körper zu gelangen und es mußte deshalb versucht werden, unter Verwendung eines andern, indifferenten Lösungsmittels zu bromieren. Hiezu schien sich am besten der Eisessig zu eignen, da dieser wenigstens bei höherer Temperatur größeres Lösungsvermögen sowohl für das Formononetin selbst als auch seine Bromierungsprodukte besitzt. Ein Versuch, bei gewöhnlicher Temperatur durch Stehenlassen von Formononetin mit einer Lösung von Brom in Eisessig und öfteres Schütteln zum Ziele zu gelangen, mißlang, da sich zwar ein bromhältiger Körper bildet, die Ausbeute daran aber äußerst schlecht ist. Es wurde deshalb im Einschlußrohr bei höherer Temperatur gearbeitet.

---

[1] Aus der Mutterlauge konnten nur ganz geringe Mengen einer rötlichbraunen Masse von etwas geringerem Bromgehalt (47·04%) gewonnen werden.

Einwirkung von Brom auf Formononetin bei Gegenwart von Eisessig bei 125°.

2 *g* Formononetin wurden mit 20 cm^3 Eisessig und überschüssigem Brom in geschlossener Röhre auf 125° durch sieben Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Rohrinhalt aus einer braunroten Flüssigkeit, in der Kristallkrusten schwammen; beim Öffnen des Rohres entwich ein an der Luft rauchendes Gas (Bromwasserstoff?). Der Rohrinhalt wurde filtriert und der Rückstand mit Eisessig gewaschen. Aus dem Filtrate wurde beim Verdunsten des Lösungsmittels eine sehr geringe Menge eines Kristallmehls erhalten, das bei 330° noch nicht schmilzt.

Der ungelöste Anteil des Reaktionsproduktes wurde mit Eisessig gekocht, wobei aber nur Spuren in Lösung gingen. Von anderen Flüssigkeiten besitzt nur das Pyridin ein genügendes Lösungsvermögen, um praktisch in Betracht zu kommen. Es wurde deshalb in diesem Lösungsmittel, worin sich der Körper schon in der Kälte leicht löst, gelöst und die erhaltene Lösung in Wasser gegossen. Man erhält so eine milchige Flüssigkeit, aus der sich nach Zusatz von Salzsäure undeutlich kristallinische Flocken ausscheiden, die nach dem Trocknen ein weißes, bei 325° schmelzendes Pulver liefern.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0·2877 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·0346 *g* H_2O und 0·3600 *g* CO_2.

II. 0·5847 *g* Substanz gaben 0·7117 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_9O_5Br_5$
C	34·13	31·80
H	1·33	1·25
Br	51·79	55·79

Die Bromierung war also in diesem Falle wesentlich weiter gegangen als früher; gleichzeitig lassen auch die niedrigen Zahlen für Wasserstoff erkennen, daß hier ein Substitutionsprodukt vorliegt.

Einwirkung von Kalilauge auf das Bromformononetin.

Von dem Gedanken ausgehend, daß das bei der Behandlung des Bromformononetins mit heißer Kalilauge zu erwartende Bromononetin vielleicht leichter zu reinigen sein dürfte, wurde das Studium dieser Reaktion in Angriff genommen.

Zu diesem Zwecke wurde 1 *g* Bromformonetin (verwendet wurde die auf p. 235 beschriebene, durch Kristallisation aus Xylol erhaltene Substanz) mit 20 cm^3 Kalilauge (zehnprozentig) und 80 cm^3 Wasser eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert und der flockige Niederschlag abfiltriert. Der feuchte Niederschlag löst sich schon in kaltem Alkohol, verliert aber diese Eigenschaft beim Umkristallisieren. Die heiße, alkoholische Lösung liefert beim Erkalten glänzende Kristallschuppen, die bei 172 bis 174° schmelzen. Wurde aber die feuchte Masse längere Zeit im Wasserbade mit Alkohol gekocht, so liegt der Schmelzpunkt der sich dann beim Erkalten ausscheidenden Kristalle[1] bei 175 bis 176°; offenbar liegen also hier ähnliche Verhältnisse vor wie beim Ononetin selbst.

Die Substanz ist in Wasser vollständig unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Auch Benzol und Eisessig lösen in der Kälte nur wenig, in der Hitze aber reichliche Mengen. In kalter Kalilauge löst sich die Verbindung schon in der Kälte mit gelber Farbe. Braunstein und Schwefelsäure erzeugt eine violettrote Flüssigkeit.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0·3001 *g* Substanz gaben 0·3448 *g* AgBr.
II. 0·2154 *g* Substanz gaben 0·0471 *g* H_2O und 0·2856 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für		
		$C_{18}H_{16}O_5Br_4$	$C_{18}H_{12}O_5Br_4$	$C_{18}H_{15}O_5Br_3$
C	36·16	34·17	34·39	42·98
H	2·43	2·53	1·91	2·98
Br	48·90	50·63	50·95	47·76

[1] Die aus der Mutterlauge gewonnenen Kristalle schmolzen bei 165 bis 166°.

Es liegen also hier analoge Abweichungen von den berechneten Werten vor wie beim Bromformononetin.

Einwirkung von Brom auf Ononetin.

Die weitaus größere Löslichkeit des Ononetins gestattete es, den Bromierungsprozeß in Chloroformlösung quantitativ zu verfolgen.

a) 0·8628 *g* Ononetin wurden mit Chloroform (50 cm^3) übergossen, wobei fast alles in Lösung ging; zu dieser Flüssigkeit wurde nun eine Lösung von Brom in Chloroform, deren Gehalt an Brom genau bestimmt worden war, aus einer Bürette so lange zufließen gelassen, bis das Brom im Überschusse vorhanden war. Das Ende der Reaktion wurde daran erkannt, daß ein Tropfen der Flüssigkeit, mit Zinkjodidstärkelösung geschüttelt, Blaufärbung der Stärke hervorrief. Vollkommen scharf war das Ende der Reaktion allerdings nicht zu erkennen, da in den späteren Stadien des Versuches der Verbrauch des Broms sehr langsam erfolgte; immerhin war die Methode genau genug, um die Anzahl der aufgenommenen Bromatome zu ermitteln. Für die oben angegebene Ononetinmenge wurden 13 cm^3 Bromlösung, entsprechend 0·99 *g* Brom, verbraucht.

Bei einem zweiten Versuche (*b*) wurden für 0·8161 *g* Ononetin 0·9464 *g* Brom verbraucht.

In beiden Fällen berechnet sich derselbe Bromverbrauch von 4·5 Atomen pro Molekül Ononetin $C_{18}H_{16}O_5$.

Nachdem nun nur eine gerade Anzahl von Bromatomen addiert werden kann, so folgt aus diesem Ergebnis, daß nach der Addition von vier Bromatomen eine Substitution beginnt; hiemit stehen nicht nur die weiter unten zu besprechenden Resultate, sondern auch die Tatsache im Einklange, daß die Bromaufnahme in den letzten Stadien sehr langsam verläuft, da die Substitution doch vermutlich langsamer erfolgen dürfte als die Addition.

Die Chloroformlösungen der erhaltenen Bromierungsprodukte wurden nun verdunsten gelassen und der kristallinische

[1] Der Rest verschwand nach Zusatz der Bromlösung sehr rasch.

Rückstand aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Hiebei wurden farblose, prismatische Kristalle erhalten, die aber bei beiden Darstellungen (*a*) und (*b*) etwas verschiedenes Aussehen zeigten, trotzdem von Ononetin gleichen Schmelzpunktes ausgegangen und auch der Versuch in der genau gleichen Weise durchgeführt worden war. Auch der Schmelzpunkt der beiden Produkte war nicht identisch. Die bei Versuch (*a*) erhaltene Substanz schmolz bei 133 bis 134° zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei 145° vollkommen klar wurde; die beim Versuche (*b*) gewonnenen Kristalle fingen bei 142° zu schmelzen an und waren bei 150° vollkommen verflüssigt.

In beiden Fällen gelang es nicht, durch Umkristallisieren zu scharf schmelzenden, identischen Produkten zu gelangen.

Gegen Lösungsmittel verhielten sich (*a*) und (*b*) nahezu gleich; beide sind schon in der Kälte in Alkohol, Benzol und Eisessig löslich, in Wasser aber selbst bei Siedehitze unlöslich. Mit Braunstein und Schwefelsäure liefern sie violettrote Flüssigkeiten. Alkalien lösen mit gelber Farbe.

Nachdem auch das vollständig reine Ononetin so lange unscharf schmilzt, als es nicht in die beständige Form übergegangen ist, wurden die beiden Bromierungsprodukte trotz ihrer unscharfen und abweichenden Schmelzpunkte analysiert.

Hiebei wurden folgende Zahlen erhalten:

a) I. 0·2268 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·0541 *g* H_2O und 0·3487 *g* CO_2.
II. 0·3797 *g* Substanz gaben 0·3550 *g* AgBr.

b) I. 0·2500 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0662 *g* H_2O und 0·3932 *g* CO_2.
II. 0·3936 *g* Substanz gaben 0·3540 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für		
	I.	II.	$C_{18}H_{16}O_5Br_2$	$C_{18}H_{15}O_5Br_3$	$C_{18}H_{13}O_5Br_3$
C	41·93	42·89	45·76	39·20	39·34
H	2·65	2·94	3·39	2·72	2·36
Br	39·88	38·27	33·90	43·56	43·71

Die Analysen lassen vor allem erkennen, daß weder in dem einen noch in dem andern Falle reine Substanzen vorlagen. Andrerseits erfährt auch die schon oben angeführte Vermutung, daß eine teilweise Substitution stattgefunden hat, eine Bestätigung. Das Auffallendste aber ist der geringe Bromgehalt der Produkte, da nach dem Ergebnisse der Titration Substanzen mit mindestens vier Bromatomen im Moleküle zu erwarten gewesen wären. Da nun durch Kontroliversuche festgestellt worden war, daß das Brom auf das verwendete Chloroform nicht reagierte, so mußte Brom bei der weiteren Verarbeitung weggegangen sein; leider habe ich es versäumt, auf das Auftreten von Bromwasserstoff beim Verdunsten des Chloroforms genauer zu prüfen; möglicherweise wird auch beim Umkristallisieren an das Lösungsmittel Brom abgegeben, wenigstens wäre so auch die Verschiedenheit der Produkte, die aus dem gleichen Ausgangsmaterial bei genau gleichen Arbeiten erhalten wurden, erklärlich.

Immerhin glaube ich aus diesen Versuchen den Schluß ziehen zu dürfen, daß das Ononetin vier Bromatome zu addieren im stande ist, die aber jedenfalls sehr locker im Moleküle gebunden sind.

Zum Schlusse sei auch noch darauf hingewiesen, daß der durch direkte Bromierung des Ononetins erhaltene Körper nicht identisch ist mit dem aus Bromformononetin mittels Kalilauge dargestellten.

Der hohen kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, die mir die Ausführung dieser Untersuchung durch eine neuerliche Subvention von 400 K ermöglichte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.

Anmerkung. In meiner letzten Abhandlung über das Ononin hat sich ein Druckfehler eingeschlichen, indem bei Beschreibung der Methylierung des Formononetins der Zusatz von 10 *g* Jodmethyl nicht erwähnt wurde. Es muß deshalb auf p. 1174 (Monatshefte für Chemie, XXIV, p. 146), 14. Zeile von oben, nach »absoluten Methylalkohol«: »und 10 Jodmethyl« eingeschaltet werden.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abteilungen,** welche auch einzeln bezogen **werden können:**

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere, sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIII. BAND. IV. UND V. HEFT.

JAHRGANG 1904. — APRIL UND MAI.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.



WIEN, 1904.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 4. und 5. Heftes, April und Mai 1904 des CXIII. Bandes, Abteilung IIb der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Preis des ganzen Heftes: 2 K 20 h = 2 Mk. 20 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIII. BAND. IV. HEFT.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Über Gallo- und Resoflavin

von

J. Herzig und **R. Tscherne.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1904.)

Das Galloflavin wurde zuerst von R. Bohn in der Bad. Anilin- und Sodafabrik entdeckt und entsteht bei der Oxydation der Gallussäure durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von wenig Ätzkali und bei niedriger Temperatur. Bohn und Graebe[1] haben dann diese Verbindung untersucht und mit einiger Reserve als wahrscheinliche Formel $C_{18}H_6O_9$ aufgestellt. Auch in Bezug auf die Zahl der Hydroxylgruppen äußern sich die Autoren nicht mit absoluter Sicherheit. Seitdem ist unsere Kenntnis über diesen Körper nicht wesentlich gefördert worden.

Von zwei Gesichtspunkten aus schien es uns von Wert, die Untersuchung dieses Farbstoffes wieder aufzunehmen. Man konnte daran denken, irgend welchen Zusammenhang mit dem jetzt so gut bekannten und studierten Flavon- und Flavonolderivaten anzunehmen und dies wäre umso wichtiger, als die Bildung gelber Farbstoffe aus den aromatischen Oxysäuren eine ganz allgemeine Reaktion zu sein scheint.

Unter Nr. 85390 (D. R. P.) hat die Bad. Anilin- und Sodafabrik ein von O. Bally aufgefundenes Verfahren patentiert zur Darstellung gelber Beizenfarbstoffe aus aromatischen Oxykarbon-

---

[1] Berl. Ber. XX, 2327 (1884).

säuren durch Oxydation mittelst Persulfat in schwefelsaurer Lösung oder durch die oxydierende Wirkung des elektrischen Stromes. In der Patentschrift werden die Verbindungen aus Salicylsäure, *m*-Oxy-, sym. *m*-Dioxybenzoesäure und deren Ester, Gallussäure und deren Ester, sowie Tannin angeführt und nach der Beschreibung lag die Vermutung sehr nahe, daß der mit Persulfat aus Gallussäure erhaltene Körper mit Galloflavin identisch wäre.

Unsere bei der Untersuchung dieser Verbindungen erhaltenen vorläufigen Resultate wollen wir nun zur Wahrung dieses Arbeitsgebietes kurz mitteilen.

Das Galloflavin haben wir bis in die letzte Zeit immer durch Zersetzen des reinen Acetylproduktes mittels Schwefelsäure dargestellt, ein Verfahren, welches schon Bohn und Graebe angewendet haben. In der letzten Zeit hat die Bad. Anilin- und Sodafabrik uns mit großer Liebenswürdigkeit ein reines, schön kristallisierendes Galloflavin zur Verfügung gestellt und wir genügen nur einer angenehmen Pflicht, wenn wir schon hier für das große Entgegenkommen und für die wiederholte tatkräftige Unterstützung unseren besten Dank aussprechen. Wir sind auch in der Lage, die Darstellungsweise dieses kristallisierten Präparates mitzuteilen. 12 *g* reines Galloflavin in Teigform werden mit einem Liter Wasser und einem Liter gewöhnlichen Alkohol vermischt und auf dem Wasserbad auf 80 bis 85° C. erhitzt. Man löst das Galloflavin mit 10 cm^3 Natronlauge 30° Bé. auf, filtriert rasch und fällt mit 40 cm^3 reiner Salzsäure bei 80 bis 85° aus. Das Galloflavin kristallisiert dann in dünnen Plättchen aus. Die Aschenbestimmung, welche wir ausgeführt haben, ergab folgendes Resultat:

0·2838 *g* Substanz gaben 0·0002 *g* Asche.
0·3271 *g* Substanz gaben 0·0002 *g* Asche.
1·0014 *g* Substanz gaben 0·0006 *g* Asche.

Der von Bohn und Graebe gefundene Kohlenstoffgehalt schwankte zwischen 50·81 und 51·2 %, der Wasserstoffgehalt wurde zu 2·24 bis 2·67 % ermittelt. Wie die Autoren angaben, entsprechen diese Zahlen am besten der Formel $C_{13}H_6O_9$, weniger gut den Ausdrücken $C_{13}H_8O_9$ oder $C_{14}H_8O_{10}$.

	Berechnet für		
	$C_{13}H_6O_9$	$C_{13}H_8O_9$	$C_{14}H_8O_{10}$
C........	50·98	50·64	50·00
H........	1·96	2·59	2·38

Zahlreiche von uns ausgeführte Analysen der Substanz von verschiedener Darstellung lieferten das Resultat C: 50·84 bis 51·76; H 2·27 bis 2·79. Mit Rücksicht auf diese Umstände haben wir die Bestimmung des Kohlenstoffes im geschlossenen Rohre mit Bleichromat vorgenommen, und zwar mit folgendem Resultate:

I. 0·1755 *g* Substanz gaben 0·3344 *g* Kohlensäure.
II. 0·3321 *g* Substanz gaben 0·6337 *g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C...........	51·96	52·02

Diese analytischen Daten stimmen besser auf die Formel $C_{15}H_8O_{10}$, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

In 100 Teilen:

	Gefunden im Mittel	$C_{15}H_8O_{10}$
C........	51·99	51·72
H........	2·52	2·29

Es liegt hier, wie man sieht, ein ziemlich komplizierter Fall vor, dessen volle Aufklärung ohne genaues sorgfältiges Studium vieler Derivate und namentlich Zersetzungsprodukte kaum möglich sein wird.

Das Acetylgalloflavin ist bereits von Bohn und Graebe dargestellt worden und haben wir in Bezug auf Darstellung und Eigenschaften ihren Angaben nichts hinzuzufügen. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 232 bis 234°.

Die von uns ausgeführten Analysen lieferten folgendes Resultat: 53·51 bis 53·83 % C. und 3·19 bis 3·51 % H.

	Gefunden im Mittel	Bohn und Graebe
C........	53·67	53·35
H........	3·35	3·18

Aus der Elementaranalyse allein läßt sich aber leider weder die Zahl der eingetretenen Acetylgruppen ermitteln noch ein Schluß auf die Formel der ursprünglichen Substanz ziehen. Bohn und Graebe haben infolgedessen auch das Chloracetylderivat dargestellt, dessen Analysen am besten auf die Formel $C_{18}H_{2}O_{9}(CH_{2}Cl.CO)_{4}$ gestimmt haben.

Wir haben versucht, die Zahl der Acetylgruppen nach der bei den Flavonolderivaten zur Anwendung gelangten Restmethode von Liebermann[1] zu ermitteln, und zwar mit folgendem Resultate:

I. 1·5321 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·9546 *g* Galloflavin
II. 2·4813 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 1·5428 *g* Galloflavin
III. 1·6255 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 1·0250 *g* Galloflavin.

In 100 Teilen:

	Gefunden			
Galloflavin	I.	II.	III.	$C_{15}H_{3}O_{5}(OC_{2}H_{3}O)_{5}$
$[C_{15}H_{8}O_{5}(OH)_{5}]$..	62·36	62·18	63·05	62·37

Selbstverständlich mußte man sich die Sicherheit schaffen, daß Galloflavin bei der gleichen Behandlung mit Schwefelsäure nahezu unverändert bleibt. Es soll aber gleichzeitig bemerkt werden, daß diese analytischen Daten keineswegs eindeutig für unsere Formel sprechen. So z. B. verlangt der Ausdruck $C_{13}H_{2}O_{5}(OC_{2}H_{3}O)_{4}$ von Bohn und Graebe 62·44 % wiedergewonnenes Galloflavin.

Alle für das Galloflavin vorläufig möglichen Formeln besitzen jedenfalls eine große Zahl von Sauerstoffatomen, über deren Funktion man keinen Aufschluß geben kann. Es ist daher begreiflich, daß Bohn und Graebe Reduktionsversuche verschiedener Art ausgeführt haben, aber leider ohne jeden sichtbaren Erfolg. Wir haben das Galloflavin der reduzierenden

[1] Meyer Atomgruppen. Springer. Berlin 1904, p. 18, Berl. Ber. *21*. 1682 (1884).

Acetylierung unterworfen in der Art, wie es Herzig und Pollak[1] beim Brasilein ausgefürt haben. Es ist dies nur eine Modifikation der ursprünglichen von Liebermann[2] herrührenden Methode der reduzierenden Acetylierung. Bei diesem Versuch resultierte das gewöhnliche Acetylgalloflavin mit allen seinen Eigenschaften und auch die Analyse ergab die Identität beider Verbindungen.

Mit Rücksicht auf die großen Fortschritte in der Aufklärung der Pflanzenfarbstoffe durch das Studium ihrer Alkylderivate war unser Streben auch hier dahin gerichtet, ein Alkylderivat herzustellen. Nachdem wir verschiedene Methoden mit negativem Erfolg durchprobiert hatten, gelang uns schließlich, die Darstellung eines Methylgalloflavins ganz glatt durch Behandeln des Galloflavins mit Diazomethan in ätherischer Suspension. Die quantitativ und qualitativ ausgezeichnete Ausbeute war umso weniger zu erwarten, als weder das Galloflavin selbst noch das Methylgalloflavin sich in Äther lösen und man trotzdem bis zur vollkommenen Alkylierung eine sehr starke, quantitativ verlaufende Einwirkung beobachten kann. Das Ende der Reaktion ist dann gegeben, wenn nach 6 Stunden beim Abdestillieren ein Überschuß von Diazomethan nachweisbar ist.

Das Methylgalloflavin läßt sich aus Eisessig und Essigäther umkristallisieren und wird aus diesen Solventien in Form hellgelber Nadeln erhalten, welche bei 235 bis 237° schmelzen.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgende Daten:

Im offenen Rohr:

I. 0·2975 *g* Substanz gaben 0·6242 *g* Kohlensäure und 0·1138 *g* Wasser.
II. 0·2946 *g* Substanz gaben 0·6192 *g* Kohlensäure und 0·1126 *g* Wasser.

Im geschlossenen Rohr:

III. 0·3114 *g* Substanz gaben 0·6586 *g* Kohlensäure.
IV. 0·3108 *g* Substanz gaben 0·6595 *g* Kohlensäure.
V. 0·2478 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·6912 *g* Jodsilber.
VI. 0·2981 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·8227 *g* Jodsilber.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XXII, 207 (1901).
[2] Berl. Ber. *21*, 442 (1888); *24*, 4130 (1891).

In 100 Teilen:

	Gefunden						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	$C_{15}H_3O_5(OCH_3)_5$
C ...	57·22	57·32	57·69	57·86	—	—	57·42
H ...	4·27	4·29	—	—	—	—	4·31
CH_3O	—	—	—	—	36·79	36·40	37·08

Außer den angeführten Methoxylbestimmungen haben wir bei Körpern verschiedener Darstellung noch andere Daten erhalten, welche hier angeführt werden mögen: Prozent $CH_3O = 36 \cdot 93$, 36·53, 36·81, 36·80.

Durch Zusatz von Essigsäureanhydrid wird die Zahl nicht wesentlich verändert. Wir heben dies deshalb hervor, weil durch diese Methoxylzahl die Formel von Bohn und Graebe mit $C_{13}H_6O_9$ sehr unwahrscheinlich wird [$C_{13}H_2O_5(OCH_3)_4$ verlangt 34·25%, $C_{13}HO_4(OCH_3)_5$ hingegen 41·23% OCH_3]. Dasselbe gilt selbstverständlich auch für die andere Formel derselben Autoren mit $C_{13}H_8O_9$. Ihre dritte Formel $C_{14}H_8O_{10}$ endlich erfordert folgende Werte:

	$C_{14}H_3O_5(OCH_3)_5$
C	56·16
H	4·43
OCH_3	38·18

Man kann daher behaupten, daß die Formel $C_{15}H_3O_5(OH)_5$ mit den bisher ermittelten Daten am besten in Einklang zu bringen ist. Trotzdem kann wohl auch diesem Ausdrucke nur ein provisorischer Charakter beigemessen werden, namentlich mit Rücksicht auf den Umstand, daß die Molekulargröße des Galloflavins oder der Derivate desselben bisher nicht bestimmt worden ist.

Ein anderer Umstand ist aber noch bemerkenswert. Das Acetyl- und Methylgalloflavin unterscheiden sich voneinander ganz deutlich durch die Färbung ihrer Kristalle. Während das Acetylgalloflavin nahezu weiß zu erhalten ist, besitzen die Kristalle des Methylgalloflavins einen deutlichen gelben Stich. Obwohl die aufgestellten Formeln dagegen sprechen, könnte man

doch mit Rücksicht auf die verschiedene Färbung daran denken, daß das Methylderivat noch weiter acetylierbar wäre. Dies ist nun aber tatsächlich nicht der Fall und man erhält beim Behandeln des Methylderivates mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die unveränderte Substanz quantitativ wieder.

Wie sich nun auch die definitive Formel gestalten mag, so muß man jedenfalls an die Möglichkeit von Laktonbindungen denken, zumal man sich über die Funktion einiger Sauerstoffatome noch keine bestimmte Vorstellung bilden kann. Tatsächlich löst sich das Methylgalloflavin schon in der Kälte in Alkalien auf, die Lösung verfärbt sich aber, namentlich wenn sie konzentriert ist, sehr bald und wir waren bis jetzt nicht imstande, aus der alkalischen Lösung kristallinische Produkte zu erhalten. Wir können also vorläufig über die verschiedenen Fragen, welche sich in Zukunft mit Hilfe der Alkylderivate werden beantworten lassen, nichts aussagen.

Wie bereits erwähnt, haben wir zur Aufklärung des Galloflavin auch den Weg über die von der Bad. Anilin- und Sodafabrik patentierten Farbstoffe aus aromatischen Oxysäuren gewählt. Wenn es gelingt, die Relation dieser Farbstoffe zueinander und zum Galloflavin ins Klare zu bringen, so wäre damit wohl eine Förderung der ganzen Frage ermöglicht.

Ursprünglich lag auch die Vermutung nahe, daß das mit Persulfat dargestellte Oxydationsprodukt aus Gallussäure identisch wäre mit Galloflavin.

Nach gütigen privaten Mitteilungen der Fabrik ist nun aber das nach D. R. P. 85.390 aus Gallussäure erhaltene Oxydationsprodukt zweifellos mit Galloflavin nicht identisch.

Die Bad. Anilin- und Sodafabrik hat uns in liberalster Weise eine größere Partie des Oxydationsproduktes aus sym. Dioxybenzoesäure (Resoflavin) zur Verfügung gestellt und die Versuche, die wir bis jetzt angestellt haben, zeigten, daß eine große Ähnlichkeit im Verhalten beider Körper (Reso- und Galloflavin) besteht.

Das Acetylresoflavin ist weiß, in Essigsäure und Essigäther schwer löslich (Schmelzpunkt 274 bis 277°).

Das Resoflavin läßt sich mit Diazomethan vollkommen methylieren. Das Methylderivat (Schmelzpunkt 282 bis

283°) ist deutlich gelb, läßt sich nicht weiter acetylieren und verhält sich gegen Alkalien ähnlich wie Methylgalloflavin.

Die bisher ermittelten analytischen Daten lassen noch kein klares Bild über das Verhältnis des Resoflavins zum Galloflavin erkennen.

Wir wollen infolgedessen dieselben noch gar nicht anführen. Es scheint hier ein größeres Molekül vorzuliegen; aber es ist außerdem nicht unmöglich, daß das Molekül des Galloflavins größer ist als $C_{15}H_8O_{10}$. Annähernd stimmen nämlich alle Analysen auf ein Multiplum von $C_3H_2O_2$. Für ein größeres Molekül würden die hohen Schmelzpunkte des Acetyl- und Methylgalloflavins, respektive Acetyl- und Methylresoflavins sprechen.

Für die Bestimmung der Molekulargrößen ergeben sich bei den vorliegenden Löslichkeitsverhältnissen einige Schwierigkeiten. Vielleicht wird sich hierin auch Wandel schaffen lassen durch das Studium der Farbstoffe, welche man nach dem bereits erwähnten Patente aus den Estern der Oxysäuren erhält.

Eine Fülle von Material liegt also noch zur Bearbeitung vor uns, eine Reihe von Schwierigkeiten ist noch zu bewältigen. Trotzdem glauben wir doch, diesen Verhältnissen nachgehen zu müssen, weil möglicherweise hier ein neuer Typus von Farbstoffen vorliegen kann.

Ein wesentlicher Vorteil liegt jedenfalls bei der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen in der Möglichkeit der Darstellung und Zersetzung der Methylderivate. Die Methylierung mittels Diazomethan ist nach unseren vorläufigen Versuchen aber auch berufen, bei anderen wichtigen Gallussäurederivaten (Gerbsäuren) eine bedeutende Rolle zu spielen. Bei dem Umstande, als der wesentliche Fortschritt bei dem analytischen Studium der Pflanzenfarbstoffe durch den Abbau der Alkylderivate bewirkt wurde, sind wir wohl berechtigt, auch hier uns einige Aufklärung zu erhoffen, zumal die Zersetzungsprodukte gut zu kristallisieren scheinen.

Zur Kenntnis einiger Reaktionen der Hexosen

von

stud. phil. **Rudolf Ofner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1904.)

1. Die Seliwanoff'sche Reaktion.

Im Jahre 1885 hat A. Ihl[1] gefunden, daß die Kohlehydrate, wie Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker, Dextrin und Stärke beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 oder HCl in karamelartige Körper übergehen, welche mit Phenolen (die beiden Naphtole, Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallussäure) bei Gegenwart von Salzsäure leicht färbige Verbindungen liefern; besonders reaktionsfähig erwies sich Rübenzuckerkaramel. Später hat Loew[2] die Einwirkung von Resorcin und »etwas Salzsäure« in konzentrierter alkoholischer Lösung studiert und gefunden, daß Formose sofort eine tiefrubinrote Färbung, Fruchtzucker und Rohrzucker eine zwiebelrote Färbung geben.

Bei Dextrose trat erst nach längerem Kochen eine schwachrötliche Färbung ein. Später hat Seliwanoff[3] die von Ihl beschriebene Reaktion mit Rohrzucker erhalten, indem er eine kaltbereitete wässrige Lösung von 2 Teilen Rohrzucker und 1 Teil Resorcin mit »konzentrierter Salzsäure« schnell erwärmte. Das Gemisch färbte sich rasch rot und nach

[1] Chem. Centralblatt, 1885, p. 761; Chem. Zeitung, 1886, 231, 451, 485; Pol. Not. XL., 188 bis 189.

[2] Journal für prakt. Chemie., XXXIII., 332 (1886).

[3] Ber. XX, 181 bis 182 (1887).

dem Erkalten setzte sich ein reichlicher dunkler Niederschlag ab, der sich in Alkohol mit schön roter Farbe löste. Dieselbe Reaktion erhielt er bei Fruchtzucker und Raffinose, nicht aber bei Dextrose, Galaktose, Maltose, Milchzucker und Inosit. Die Reaktion wurde von ihm daher als spezifische Reaktion auf Lävulose und jene Polyosen erklärt, welche bei der Spaltung Fruchtzucker liefern.

Nach Tollens[1] geben auch Mannose und die Pentosen diese Reaktion nicht. Im Jahre 1891 bespricht Seliwanoff[2] nochmals seine Reaktion, indem er erklärt, daß nur bei der Hydrolyse Lävulose liefernde Zucker diese Reaktion geben.

Lobry de Bruyn und A. van Eckenstein[3] fanden, daß auch die synthetisch erhaltenen Ketosen der Hexosenreihe, wie Tagatose, Galtose, Pseudofruktose, die »Seliwanoff'sche Reaktion« geben, und später zeigte Neuberg,[4] daß sie den Ketozuckern aller Reihen zukomme. Denn Arabinoketose, Ketotetrose und Dioxyaceton liefern nach Neuberg den gleichen oder zum mindesten einen in der Nuance von demjenigen der Seliwanoff'schen Reaktion nicht zu unterscheidenden Farbstoff. Es wurde daher die Seliwanoff'sche Reaktion nicht mehr als spezifische Reaktion auf Lävulose, sondern als allgemeine Ketosenreaktion angewendet.

Wenn man die Angaben über die Einwirkung der Salzsäure auf Zucker bei Gegenwart von Resorcin in der Literatur verfolgt, so muß es auffallen, daß einige Forscher das Eintreten einer intensiven Farbenreaktion auch bei Aldosen erhalten haben, während nach Seliwanoff dies nur eine Lävulose-Reaktion, nach Neuberg eine allgemeine Ketosen-Reaktion sein soll. Die beiden letztgenannten Forscher erhielten tatsächlich bei Aldosen negative Resultate, während A. Ihl bei Traubenzucker und Milchzucker mit Resorcin und Salzsäure färbige Verbindungen erhalten hatte, bevor noch Seliwanoff seine Reaktion veröffentlicht hat.

---

1 Versuchsstation, *39*, 421.

2 Chem. Centralblatt, 1891, I, 55.

3 Rec. des Trav. chim. des Pays Bas, *16*, 262 (1897).

4 Zeitschr. für physiol. Chemie, XXXI, 564 (1900); XXXVI, 228.

Loew wiederum hat zwar bei Formose die tiefrubinrote Färbung konstatiert, dagegen erhielt er bei der Lävulose und Rohrzucker nur eine zwiebelrote Färbung. Bei Dextrose trat erst nach längerem Kochen eine schwachrötliche Färbung ein. A. Conrady[1] erhielt die Färbung und die Trübung bei Fruchtzucker und Glukose, dagegen nicht bei Milchzucker, so daß er diese Reaktion zum Nachweis von Rohrzucker, beziehungsweise Glukose in Milchzucker empfahl.

Anläßlich einer demnächst mitzuteilenden Untersuchung der Produkte der Hydrolyse der Polysaccharide des Samens von Nephelium lappaceum habe ich mich der Seliwanoff'schen Reaktion bedient und hiebei Beobachtungen gemacht, welche mich zu näherem Eingehen auf dieselbe veranlaßten. Die auseinandergehenden Befunde haben hienach ihren Grund darin, daß der positive Ausfall der Reaktion auch bei Aldosen hauptsächlich von der Konzentration der angewendeten Salzsäure in der Lösung abhängig ist. Daher ist auch die Seliwanoff'sche Reaktion in der Form, wie sie von Seliwanoff selbst angegeben wird, unzuverlässig und unbrauchbar. Seliwanoff legt nämlich in seiner Vorschrift gar kein Gewicht auf die Menge und die Konzentration der Salzsäure. Bei den von mir angestellten Versuchen hat sich aber gezeigt, daß auch die Aldosen, wie Glukose und Mannose, und ebenso die Maltose bei entsprechender Konzentration der Salzsäure die rote Färbung und den charakteristischen Niederschlag, allerdings mit verschiedener Intensität, geben; hingegen ist die alkoholische Lösung des Niederschlages in allen diesen Fällen von derselben Färbung. Bei Galaktose und Milchzucker ist der Niederschlag unter Anwendung ungefähr gleicher Mengen weniger ausgiebig als bei Glukose. Pentosen liefern zumeist keine rote Färbung und einen grünlichschwarzen Niederschlag, der mit dem der Fruktose nicht zu verwechseln ist. Die Salzsäure wirkt eben auf die verschiedenen Zucker verschieden stark ein. Wird Fruktose in einer 12% HCl-Lösung

[1] Chem. Centralblatt, 1895, 362.

zirka 30 Sekunden erhitzt, so wird die Lösung braun (was auf Zersetzung schließen läßt), und der Zusatz von etwas Resorcin zu der heißen Lösung genügt, um die charakteristische Färbung intensiv hervorzubringen.

Dagegen erhält man unter den gleichen Umständen bei Traubenzucker ohne Resorcin keine Braunfärbung der Lösung und die Zugabe von Resorcin bewirkt nur eine schwache Rosafärbung oder lichte Braunfärbung. Dies stimmt mit der allgemeinen Erfahrung überein, daß die Lävulose leichter zersetzlich ist als die Glukose. Nimmt man dagegen eine 24prozentige Salzsäure, so tritt auch beim Traubenzucker die analoge Reaktion, die schon bei 18% Salzsäure bemerkbar ist, in der gleichen Intensität auf, wie sie bei Fruchtzucker bereits durch eine zwölfprozentige Salzsäure erhalten wird. Aus diesem Grunde läßt sich erklären, warum zum Beispiele Conrady bei Glukose Färbung und Niederschlag bekam, während Seliwanoff und Neuberg die Reaktion bei Aldosen nicht erhielten. Letzterer nahm, ähnlich wie Tollens[1], starke Salzsäure, im Verhältnisse 1:1 mit Wasser verdünnt, bei welcher Konzentration die Aldosen, wenn sie sehr rasch erhitzt werden, keine besonders starke Farbenreaktion zeigen. Doch braucht man nur etwas länger zu erhitzen oder diese Konzentration nur um weniges zu überschreiten, so stellt sich auch bei den Aldosen die Reaktion in intensiver Weise ein.

Nach meinen Untersuchungen, die systematisch mit Salzsäuren verschiedener Konzentration bei nachstehenden Zuckerarten: Fruktose, Glukose, Rohrzucker, Mannose[2], Maltose, Galaktose, Milchzucker, Isodulcit und Arabinose angestellt wurden, hat sich gezeigt, daß zur Prüfung auf Fruktose neben Traubenzucker und anderen Aldosen die Seliwanoff'sche Reaktion dahin abgeändert werden müsse, daß man eine kleine Menge Zucker mit wenig Resorcin in 3 bis 4 *cm*^{3} zwölfprozentiger Salzsäure löst und nicht länger als 20 Sekunden kocht. Bei Gegenwart von Lävulose tritt sofort eine tiefrote Färbung und starke

---

[1] L. c.

[2] Bei Mannose tritt die Farbstoffbildung deutlicher auf als bei den übrigen Aldosen.

Trübung ein. Liegt zur Untersuchung eine Zuckerlösung oder Harn vor, so fügt man zu einer Probe soviel konzentrierte HCl hinzu, bis die Flüssigkeit 12% Salzsäure enthält und erhitzt in der angegebenen Dauer. Dies ist für den Nachweis der Fruktose die einzig richtige Form der Anwendung dieser Reaktion, welche Irrtümer ausschließt, und so ausgeführt liefert sie gleichzeitig eine schön nuancierte Färbung, wie schon Miura[1] bemerkt hatte, der aus diesem Grunde die Konzentration der Salzsäure im Verhältnisse 2:1 als zweckmäßig empfohlen hat.

Es muß ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß bei der Anwendung der Seliwanoff'schen Reaktion, besonders wo es sich um den Nachweis kleiner Mengen von Fruktose, wie bei Harnuntersuchungen, handelt, die Konzentrationsgrenze der Salzsäure von 12% keinesfalls überschritten werden darf. Alle anderen angegebenen Konzentrationsverhältnisse, insbesondere aber die vagen Vorschriften wie »konzentrierte Salzsäure« oder »mäßig verdünnte Salzsäure« können sehr leicht zu unrichtigen Resultaten führen, weil die Grenzen eines positiven und negativen Ausfalles der Reaktion nahe beieinander liegen.

2. Anwendung von Benzylphenylhydrazin.

In seiner Abhandlung über die Trennung von Aldosen und Ketosen mit sekundär substituierten Phenylhydrazinen kommt Neuberg[2] auf Grund seiner Arbeiten zu folgendem Schlusse: »Sekundäre asymmetrische Hydrazine vom Typus $\begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix}\!\!> N.NH_2$, besonders Methylphenylhydrazin, sind ein ausgezeichnetes Reagens auf Ketosen; denn nur Ketozucker geben mit Methylphenylhydrazin das Osazon, während die Aldosen und Aminozucker dazu nicht befähigt sind. Die beiden letzteren liefern damit ausschließlich farblose Hydrazone, die in allen Fällen leicht von dem intensiv gefärbten Osazon getrennt werden können. Vorweg sei noch bemerkt,

[1] Zeitschrift für Biologie, XXXII. 262 (1895).
[2] Berl. Ber., XXXV, 959 (1902).

daß die verschiedene Reaktionsfähigkeit von Aldosen und Ketosen gegenüber den asymmetrischen, sekundären Hydrazinen nicht durch sterische Hinderung bedingt ist, sondern sich auf Grund einer früheren Beobachtung von Emil Fischer ganz anders erklärt.« Emil Fischer[1] hat nämlich aus dem *d*-Glukoson mit Methylphenylhydrazin eine Verbindung von der Formel eines Methylphenylosazons ($C_{20}H_{26}N_4O_4$) dargestellt — dieses erwies sich später als identisch mit dem von Neuberg erhaltenen Methylphenylosazon des Fruchtzuckers — während aus dem Traubenzucker dieses Osazon direkt nicht darzustellen war. Da nun nach Emil Fischer die Osazonbildung ein Oxydationsprozeß ist, bei dem sich intermediär Oson bildet, so war man der Ansicht, daß nur die primäre Alkoholgruppe der Ketosen von den sekundär substituierten Hydrazinen unter Bildung von Oson oxydiert werden könne, nicht aber die sekundäre der Aldosen. Diese Behauptung trifft nach meinen bisherigen Erfahrungen wohl für das von E. Fischer verwendete Methylphenylhydrazin[2] zu, kann aber nicht als für alle sekundären Phenylhydrazine geltend angesehen werden; denn das asymmetrische Benzylphenylhydrazin gibt auch mit Traubenzucker ein Osazon, was Neuberg wohl übersehen hat. Nimmt man analog der von Neuberg für die Darstellung des Benzylphenylosazons aus *d*-Fruktose gegebenen Vorschrift statt dieser Ketose absolut reinen Traubenzucker,[3] so bemerkt man, daß sich zuerst ein braunes Öl abscheidet, welches nach einigem Stehen kristallinisch wird. Dieser Körper, der sich stets vor Abscheidung des Hydrazons bildet, doch zu keiner weiteren Störung Anlaß

---

[1] Berl. Ber., *22*, 91.

[2] Während des Druckes dieser Arbeit ist mir auch die Darstellung des Methylphenylglukosazons aus Glukose und Methylphenylhydrazin gelungen, wodurch das hierüber Gesagte sinngemäße Einschränkung erfährt. Ich werde demnächst hierüber ausführlich berichten.

[3] Die Versuche wurden mit verschiedenen Präparaten von Traubenzucker angestellt, und zwar mit einem im Laboratorium dargestellten, auf seine Reinheit geprüften Traubenzucker, ferner mit einem von Merk bezogenen, durch Polarisation überprüften Präparate und außerdem mit einer ganz reinen, aus Harn gewonnenen Glukose.

gibt, da er sich durch seine leichte Löslichkeit im Äther von dem Hydrazon leicht trennen läßt, hat sich als eine Verunreinigung des käuflichen Benzylphenylhydrazins herausgestellt, über die nächstens Näheres berichtet wird. Bald nach Abscheidung dieses Körpers beginnt das weiße Hydrazon sich niederzuschlagen. Läßt man nun einige Tage stehen, so bildet sich, anfangs in geringer Menge, noch eine dritte Art von Kristallen, welche intensiv gelb gefärbt sind und in Form von seidenartigen, verfilzten Nädelchen auftreten. Diese Kristalle lagern sich über dem weißen Hydrazon und können von diesem zum größten Teile mit der Mutterlauge leicht abgegossen werden. Wird nun diese noch weitere 14 Tage bis 3 Wochen unter wiederholtem Umschütteln in geschlossenem Gefäße stehen gelassen, so nimmt der Niederschlag an Menge zu. Auf diese Weise wurde aus 1·8 *g* Traubenzucker 0·5 *g* dieser Substanz erhalten. Sowohl die äußeren Eigenschaften als auch der Schmelzpunkt (188° bis 190°) und die Stickstoffbestimmung haben erwiesen, daß es sich hier um das Osazon des Traubenzuckers handle. Der Schmelzpunkt dieses Präparates wurde durch Beimischung ungefähr der gleichen Menge nach Neuberg dargestellten »Benzylphenylfructosazons« nicht herabgedrückt.

Der Umstand, daß sich das schwerer lösliche Osazon erst später über dem Hydrazon abscheidet, ließ sofort vermuten, daß es sich erst aus dem noch in Lösung befindlichen Hydrazon und Benzylphenylhydrazin bilde. Diese Überlegung führte nun dazu, das Osazon aus dem Hydrazon des Traubenzuckers durch Einwirkung von überschüssigem Benzylphenylhydrazin darzustellen. Zu diesem Zwecke wurden 5 *g* Benzylphenylhydrazon des Traubenzuckers in heißem Alkohol gelöst, hierauf bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, ferner 10 cm^3 50prozentiger Essigsäure und 15 *g* Benzylphenylhydrazin zugegeben, dann auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung einige Stunden erhitzt. Schließlich wurde in verkorktem Kölbchen stehen gelassen. Nach einigen Stunden hatte sich wieder das braune Öl, nämlich die oben erwähnte Verunreinigung des Benzylphenylhydrazins, welche zum Teile schon kristallinisch erstarrt war, ausgeschieden. Von diesem wurde

nun abfiltriert und das Filtrat in verschlossenem Gefäße stehen gelassen. Nach 3 Tagen waren bereits 1·2 *g* Osazon ausgeschieden, während sich im Filtrate desselben innerhalb 14 Tage noch ungefähr 1 *g* desselben gebildet hat. Das aus diesem Produkte resultierende Filtrat wurde mit Wasser verdünnt und zum Teile auf dem Wasserbade eingedampft, dann stehen gelassen. Nach einiger Zeit schieden sich über 2 *g* eines Gemisches von Hydrazon und Osazon aus.

In einer anderen Probe wurde reiner, in wenig Wasser gelöster Traubenzucker aus Harn, mit einem großen Überschusse von Benzylphenylhydrazin in alkoholischer Lösung nach Zusatz von verdünnter Essigsäure einige Stunden erhitzt. Nachdem zuerst die kristallisierende Verunreinigung entfernt worden war, fiel das Osazon, wenn auch in geringer Ausbeute, aus. Später schieden sich weitere Mengen eines Gemisches von Osazon und Hydrazon aus, die nach längerer Zeit zu einer beträchtlichen Quantität anwuchsen. Es wurde somit der Beweis erbracht, daß Benzylphenylhydrazin auch mit Traubenzucker ein Osazon liefert, wodurch die Ansicht Emil Fischer's gestützt wird, daß es sich hier um keine sterische Hinderung handelt, da ja diese beim Benzylphenylhydrazin, wegen der größeren Benzylgruppe, größer sein müßte als beim Methylphenylhydrazin. Mit letzterem konnte aber bisher das Osazon des Traubenzuckers nicht erhalten werden.[1]

Eine allgemeine für alle sekundären Hydrazine geltende Regel, die Osazonbildung betreffend, besteht daher nicht und es ist unter allen Umständen zum Nachweise von Fruchtzucker neben Glukose auf diesem Wege Methylphenylhydrazin anzuwenden. Diesem gab schon Neuberg hinsichtlich der Osazonbildung den Vorzug vor dem Benzylphenylhydrazin, ohne daß ihm bekannt war, daß letzteres befähigt ist, auch mit Traubenzucker Osazon zu bilden.

Von Interesse ist die Beobachtung, daß bei der Behandlung des Benzylphenylhydrazons des Traubenzuckers mit viel über-

---

[1] Siehe Fußnote auf Seite 258.

schüssigem salzsauren Phenylhydrazin und Natriumacetat durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade in verdünnter alkoholischer Lösung nicht ein gemischtes Osazon, wie zu erwarten wäre, entsteht; sondern es bildet sich das Phenylosazon (Schmelzpunkt 205°), indem die Benzylphenylhydrazin-Gruppe verdrängt wird.

0·1910 *g* Substanz lieferten bei $t = 11°$ und $b = 739$ *mm* 26·2 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{22}O_4N_4$
N.........	15·91	15·6

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Guido Goldschmiedt, meinen wärmsten und aufrichtigsten Dank auszusprechen für die liebevolle Unterstützung, die er meiner Arbeit im vollsten Maße angedeihen ließ.

Nachtrag.

Während des Druckes vorstehender Abhandlung erschien die dritte Auflage von E. v. Lippmann's »Die Chemie der Zuckerarten«, deren Vorrede vom März 1904 datiert ist. In den »Nachträgen und Ergänzungen« auf Seite 1873 des Werkes findet sich nachstehende Notiz:

»Nach Votoček (Zeitschr. für Zuckerindustrie in Böhmen, Bd. 27, S. 708) sollen, entgegen bisherigen Erfahrungen, zwar nicht die Aldosen, wohl aber deren Phenylhydrazone mit sekundären aromatischen Hydrazinen Osazone ergeben. (?)«

Ich habe nun Einsicht in die genannte Zeitschrift genommen. Diese enthält einen »Bericht über die Tätigkeit der Versuchsstation in Prag«, erstattet in der ordentlichen Generalversammlung des »Vereines für Zuckerindustrie in Böhmen« am 27. Juni 1903, welcher an der von Lippmann zitierten Stelle nachstehendes zur Kenntnis bringt:

»Schließlich wurde die Einwirkung sekundärer aromatischer Hydrazine auf aldehydische Zuckerarten, respektive deren stickstoffhältige Abkömmlinge studiert und dabei die überraschende Tatsache gefunden, daß, obwohl die Aldosen selbst nicht reagieren, dies sofort geschieht, sobald vorher eine Phenylhydrazingruppe in das Molekül eingeführt wurde. Aus Zucker-Phenylhydrazonen erhält man durch Einwirkung von sekundären Hydrazinen, besonders Methylphenylhydrazin, leicht gemischte, primär-sekundäre Osazone. Selbstverständlich bilden sich bei Anwendung von primären Hydrazinen gemischte, diprimäre Osazone.«

In einer für die Ber. d. d. chem. Ges. bestimmten vorläufigen Notiz, deren Inhalt hier demnächst in extenso bekannt gegeben werden soll, habe ich als Resultat meiner fortgesetzten Beschäftigung mit dem Gegenstande mitgeteilt, daß das aus Fruktose und käuflichem (phenylhydrazinhältigem) Benzylphenylhydrazin von Neuberg erhaltene Osazon ein gemischtes Osazon von Phenylhydrazin und Benzylphenylhydrazin ist, daß ferner Fruktose mit reinem Benzylphenylhydrazin ebensowenig Osazonbildung erfährt als Glukose, daß man aber diese sofort beobachten kann, wenn man das Osazon nicht liefernde Reaktionsgemisch nachträglich mit Phenylhydrazin versetzt.

Es wird von großem Interesse sein, festzustellen, ob die von Votoček angekündigten gemischten Osazone identisch sind mit den von mir beobachteten.

Jedenfalls kann aber schon heute behauptet werden, daß das von v. Lippmann seiner Notiz beigefügte Fragezeichen, insoferne durch dasselbe ein Zweifel in die Richtigkeit der Votoček'schen Beobachtung zum Ausdruck gebracht werden sollte, ungerechtfertigt ist.

Prag, am 18. Juni 1894.

Über die Hydrolyse des Caseïns durch Salzsäure

von

Zd. H. Skraup,

w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1904.)

Durch hydrolytische Zerlegung des Caseïns sind schon in früherer Zeit zahlreiche Spaltungsprodukte gewonnen worden, welche in neuester Zeit durch Emil Fischer noch vermehrt worden sind. Es war aber von vornherein wenig wahrscheinlich, daß eine vollständige Kenntnis der Spaltungsprodukte erreicht ist, denn bei allen Methoden, die bisher angewendet worden sind, erhält man mehr oder weniger undefinierte Nebenprodukte, die an Menge den in kristallisierte Form gebrachten Teil in der Regel übertreffen.

Die großen Schwierigkeiten, die allgemein auftreten, wenn die durch Spaltung der Eiweißstoffe entstehenden Stoffe definiert werden sollen, beruhen schließlich und endlich immer darauf, daß die Spaltungsprodukte chemisch und physikalisch viel größere Ähnlichkeit besitzen, als es sonst beim Abbau komplizierter Stoffe der Fall ist. Sie beeinflussen sich deshalb gegenseitig nicht bloß im freien Zustand, sondern auch in Form verschiedener Derivate in den Lösungsverhältnissen in ganz ungewöhnlicher Weise, und nur dadurch, daß durch verschiedenartige Methoden eine sukzessive Änderung der Mengenverhältnisse in den amorphen Mischungen eintritt, wird endlich eine leidliche Trennung in kristallisierter Form möglich.

Für eine weitere Auflösung der bisher unentwirrbaren Gewirre stand deshalb von vornherein sicher, daß eine einzige Methode nicht genügen werde und daß nur eine weitgehende Fraktionierung, die alle anwendbaren Wege benützt, weiter zum Ziel führen kann. Und ebenso selbstverständlich war, daß die bisher schon mit Erfolg angewendeten Trennungsverfahren als Basis weiterer Zerlegungsmethoden dienen müssen.

Es ist nun tatsächlich möglich gewesen, durch passende Kombinationen verhältnismäßig leicht Spaltungsprodukte aufzufinden, welche bisher aus dem Caseïn nicht erhalten worden sind, die auch bei der Hydrolyse von anderen Eiweißstoffen noch nicht nachgewiesen und auch als chemische Individuen bisher noch nicht beschrieben wurden. Sie sind durchwegs gesättigte Verbindungen der Fettsäurereihe, und zwar:

I. Diamidodicarbonsäuren.

1. Diamidoglutarsäure $C_5H_{12}O_4N_2$.

2. Diamidoadipinsäure $C_6H_{14}O_4N_2$. Die Diamidoglutarsäure dürfte in reinem Zustand isoliert worden sein. Bei der Diamidoadipinsäure war das nicht möglich, da sie an Menge weit mehr zurücktritt; doch ist ihre Anwesenheit mit großer Wahrscheinlichkeit sichergestellt.

II. Aminooxypolycarbonsäuren.

Auch diese sind ihrer Zusammensetzung nach gesättigte Fettsäureverbindungen. Ihre Alkoholnatur konnte bisher wegen Mangel an Material nicht direkt bewiesen werden, ist aber sehr wahrscheinlich, da, falls der den Carboxylen nicht zugehörige Sauerstoff nicht in Hydroxylform wäre, der Wasserstoffgehalt viel niedriger liegen müßte, als tatsächlich der Fall ist.

Von diesen Verbindungen ist eine sehr einfach zusammengesetzt, es ist die

3. Aminooxybernsteinsäure $C_4H_7O_5N$. Leider war ihre Menge so gering, daß es nicht einmal möglich war festzustellen, ob sie als aktive Verbindung auftritt.

4. $C_8H_{16}N_2O_6$. Diese Verbindung hat die Zusammensetzung einer Dioxydiaminokorksäure und soll vorläufig unter diesem Namen gehen, obzwar ihre Beziehung zur normalen Korksäure in keiner Weise nachgewiesen ist.

5. $C_9H_{16}N_2O_6$, eine dreibasische Säure, welche vermutlich eine Oxydiaminoverbindung ist und als dreibasische Säure keine normale Struktur haben kann. Da ihre Konstitution vorläufig ganz unbekannt ist, soll sie mit dem Trivialnamen »Caseansäure« bezeichnet werden.

6. und 7. $C_{12}H_{16}N_2O_5$, die in zwei Modifikationen auftritt, ist zweibasisch und der Zusammensetzung nach auch als dreiatomig anzunehmen; sie soll Caseïnsäure heißen. Dieser Name ist zwar schon von Proust[1] für die im Käse enthaltene Säure gebraucht worden. Da diese aber ein Gemenge ist, steht seiner Neuanwendung nichts im Wege. Die Säure bildet zwei Modifikationen, von denen die eine, in kleineren Mengen isolierbare, niedriger schmilzt (bei 228°) und, wenn auch schwach, so doch wahrnehmbar rechtsdrehend ist; die andre, in größeren Mengen vorkommende schmilzt höher, bei etwa 245° und ist inaktiv. Die aktive ist auch etwas deutlicher kristallisiert wie die inaktive, die Kupfersalze beider Säuren sind zum Verwechseln ähnlich. Da nach den bisherigen Erfahrungen wahrscheinlich ist, daß die inaktive durch Racemisierung der aktiven entstanden ist, sollen die beiden Abarten als rechts *(d)* und als racemische *(r)* Säure unterschieden sein.

Von den genannten neuen Spaltungsprodukten wurde die Aminooxybernsteinsäure, die Dioxyaminokorksäure und die Diaminoadipinsäure nur in sehr kleinen Mengen rein dargestellt. Diese gingen über die für die Analysen nötigen zum Teile kaum hinaus. Es braucht natürlich nicht hervorgehoben zu werden, daß die drei Säuren wohl in größeren als den gefaßten Quantitäten auftreten, die aber in amorph bleibende Mischungen übergegangen sind. Die Diaminoglutarsäure, die Caseansäure und die Caseïnsäure treten dagegen in gar nicht unbeträchtlichen Mengen auf. Von der ersteren, vielmehr von dem Gemisch dieser mit kleinen Mengen von Diaminoadipinsäure, wird

[1] Fehling's Handwörterbuch.

nahezu 1% vom Gewichte des Caseïns erhalten, ungefähr ebensoviel von der Caseansäure und vom Gemisch der aktiven und nicht aktiven Form der Caseïnsäure noch viel mehr.

Zieht man weiter in Betracht, daß diese Beobachtungen mit einem sehr reinen Caseïn (nach Hammarsten, bezogen von Merck) gemacht worden sind, dann ist zum mindesten für die drei in größeren Mengen auftretenden Säuren sicher, daß sie dem Caseïn und nicht einer dieses begleitenden Verunreinigung entstammen.

Es ist deshalb von Wichtigkeit, festzustellen, ob diese Verbindungen auch aus anderen Eiweißstoffen entstehen. Versuche mit Gelatine sind nahe dem Abschluß, Versuche mit Hühnereiweiß und mit Hornsubstanz im Gange.

Die bei dem Caseïn gemachten Beobachtungen haben nicht bloß das Interesse, daß die Spaltungsprodukte noch viel zahlreicher sind, als bisher anzunehmen war und die neuen Stoffe bisher überhaupt unbekannt gewesen sind, sondern auch noch das, daß die neu aufgefundenen durchwegs mehrbasische und, von der Oxyaminobernsteinsäure abgesehen, durchwegs Diaminoverbindungen sind. Von ihnen ist wiederum die Mehrzahl gleichzeitig Oxysäuren. Außerdem ist es von Belang, daß unter ihnen gerade die in größerer Menge aufgefundenen, die Casean- und die Caseïnsäure, sehr reich an Kohlenstoff sind, daß Caseïn also in dieser Hinsicht eine gewisse Ähnlichkeit mit den Fetten hat, in welchen die komplizierteren Fettsäuren ja überwiegen.

Dabei sei erinnert, daß Oxyaminosäuren aus Eiweißstoffen bisher nur selten erhalten wurden; meines Wissens sind nur die zwei Aminomilchsäuren, das Serin und Isoserin sowie die Oxypyrolidincarbonsäure beobachtet worden.

Experimenteller Teil.

Das Verfahren, durch welches die Isolierung der in der Einleitung schon genannten Verbindungen möglich war, verwendet zunächst die von Fischer in Anwendung gebrachte Estermethode. Die Abscheidung der Ester geschieht aber in ganz anderer Weise. Fischer zersetzt bekanntlich die esterifizierte Reaktionsmasse mit Alkalien und äthert die abgeschie-

denen freien Ester aus. Hiedurch werden in die nicht ätherlöslichen Teile massenhaft Alkalisalze gebracht, welche die ohnedies schon sehr mißlichen Kristallisationsverhältnisse noch mehr beeinträchtigen. Diese Schwierigkeit ist aber unschwer zu vermeiden, wenn man zur Abscheidung der Ester einen anderen Weg einschlägt. Wie ich nämlich gefunden habe, sind die Salzsäureverbindungen der Ester von Amidosäuren, wie die des Leucins, in Ätheralkohol selbst bei starkem Vorwalten des Äthers löslich, man kann deshalb aus der Reaktionsmasse die Ester unschwer abscheiden, wenn jene wiederholt mit wenig Alkohol vermischt und mit dem gleichen Volumen von Äther tüchtig geschüttelt wird.

Die abgehobenen Äther-Alkoholgemische abdestilliert, geben einen Rückstand, der infolge Entfernung des nicht veresterten Teils jetzt auch bequemer als nach der Vorschrift von Fischer auf die freien Ester verarbeitet werden kann. Das Estergemisch erwies sich fraktionell destilliert ganz ähnlich zusammengesetzt, wie es Fischer beschrieben hat.

Die von den Estern durch Äther möglichst befreite Lösung wurde nun mit Phosphorwolframsäure fraktionell ausgefällt und die Filtrate der Fällungen nach dem Konzentrieren so lange mit 50prozentiger Phosphorwolframsäure vermischt, so lange auch bei sehr großer Konzentration noch etwas ausfiel.

Die letzten Mutterlaugen, in welchen keine oder doch nur sehr geringe Fällungen entstanden, wurden nun in üblicher Weise von Phosphorwolframsäure befreit, durch entsprechendes Konzentrieren Tyrosin und Leucin abgetrennt und hierauf der in Lösung befindliche Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt. Es wurde zum Sirup gedampft, die als Salzsäureverbindung auskristallisierte Glutaminsäure abgesaugt, die dicke Mutterlauge mit absolutem Alkohol vollständig ausgefällt, wobei ein Sirup sich abschied, der wieder beträchtliche Mengen von Glutaminsäurechlorhydrat enthielt. Endlich wurde die nach dem Abdestillieren des alkoholischen Filtrats verbleibende Flüssigkeit, die als Sirup bis 15 % des in Arbeit genommenen Caseïns beträgt, kochend mit Kupfercarbonat und als dieses nicht mehr in Lösung ging, mit gefälltem Kupferoxyd gesättigt. Das im Filter

zurückbleibende Gemisch von Kupferoxyd und Kupfercarbonat enthält nur sehr geringe Spuren von organischer Substanz.

In dem tief dunkelblauen Filtrat ist nun neben Kupferchlorid ein Gemisch verschiedener Kupfersalze enthalten, die im reinen Zustand in Wasser mehr weniger schwer löslich, sich gegenseitig in Lösung halten und vermutlich auch durch das Kupferchlorid, in Form von Doppelsalzen, wasserlöslich gemacht sind.

Sie sind durch fraktionelles Fällen mit Alkohol trennbar. Ohne in Details einzugehen, welche mit wechselnden Konzentrationen geändert werden müssen, sei bloß das Prinzip auseinandergesetzt. Sowohl die Casean- wie die Caseïnsäure geben als Kupfersalze mit Chlorkupfer Doppelverbindungen. die beide in Wasser sehr leicht löslich sind, sich aber durch die Löslichkeit in Alkohol verschiedener Konzentration unterscheiden.

Das Doppelsalz der Caseansäure löst sich in Alkohol von 50% sehr schwer, das der Caseïnsäure bleibt noch in Alkohol von 75% in Lösung, wird aber von 96prozentigem Alkohol nur mehr sehr schwierig gelöst; in Äther ist es praktisch unlöslich.

Versetzt man daher die ursprüngliche blaue Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol, so fällt die Caseansäure als Kupfersalz größtenteils aus, während die Caseïnsäure in Lösung bleibt.

Mit dem Kupfersalz der Caseansäure fallen aber auch die Kupfersalze bekannter Amidosäuren, wie das der Asparaginsäure aus. Sie hinterbleiben größtenteils ungelöst, wenn die Fällung mit Wasser übergossen wird, während das Doppelsalz der Caseansäure in Lösung geht. Wird diese wieder durch Alkohol niedergeschlagen und die Fällung wieder in Wasser aufgenommen, so bleibt wieder ein Teil ungelöst u. s. f. Die Fällung mit Alkohol wurde so lange fortgesetzt, bis der Niederschlag in Wasser bis auf eine geringe Trübung löslich ist; nach zweimaligem Fällen ist dies in der Regel der Fall. Die Filtrate der Fällungen wurden immer wieder eingedampft und nach entsprechender Konzentration mit Alkohol wieder ausgefällt. Die Fällungen des caseansauren Kupfers sind blau-

grüne Flocken, die luftbeständig sind, oder auch harte dunkelblaugrüne Massen.

Das Filtrat der allerersten Fällung, welche die gesamte Caseansäure enthielt, wurde zum dicken Sirup gedampft, dieser heiß mit absolutem Alkohol angerührt und dann mit überschüssigem Alkohol ausgefällt. Er fällt die Caseïnsäure als pulveriges Kupfersalz von schön laubgrüner Farbe, welches, noch mit Alkohol durchtränkt, an der Luft harzig zerfließt, nicht aber, wenn es im Exsikkator den anhaftenden Alkohol verloren hat.

Das alkoholische Filtrat gibt mit Äther eine grüne Fällung, von der ein Teil sich in Alkohol nicht wieder löst und vorwiegend caseïnsaures Kupfer ist; die in Alkohol schließlich in Lösung bleibende sowie die ätherlösliche Substanz sind der Menge nach untergeordnet.

Die Fällungen von caseïnsaurem Kupfer werden durch Wiederholung der beschriebenen Operationen nochmals gereinigt, wobei die Zwischenfraktionen beim Wiederauflösen in Wasser mitunter auch wieder wasserunlösliche Kupfersalze abscheiden.

Fällung durch Phosphorwolframsäure.

Die durch Ausschütteln mit Ätheralkohol von der Salzsäureverbindung der Ester der Amidosäuren befreite Lösung ist dunkelbraun gefärbt. Durch Zusatz von Sublimat läßt sich die färbende Verunreinigung ausfällen. Es ist dieses aber, wie sich später zeigte, ganz unnötig, da die Färbung auch durch Phosphorwolframsäure niedergeschlagen wird.

Man fällt heiß aus und fügt eine 50- bis 60prozentige Lösung so lange zu, bis in einer filtrierten Probe der bei neuerlichem Zusatz entstehende Niederschlag sich beim Kochen löst. Diese erste Fällung ist pulverig. Es wird filtriert, mit heißem Wasser nachgewaschen, fast völlig eingedampft und heiß eine höchst konzentrierte Lösung von Phosphorwolframsäure zugefügt, bis auf einen neuen Zusatz so gut wie keine Neufällung eintritt. Ein ganz genaues Ausfällen ist nicht zu erreichen, da es von Konzentrationsverhältnissen abhängt, ob

auf weiteren Zusatz ein weiterer Niederschlag oder das Auflösen der schon entstandenen Fällung erfolgt.

Die zweite Fällung ist manchmal anfänglich ölig, erstarrt aber beim Stehen über Nacht. Sie wird möglichst verrieben, scharf abgesaugt und mit Phosphorwolframsäurelösung nachgewaschen.

Während die ersten Fällungen mit Phosphorwolframsäure in Wasser auch in der Kochhitze äußerst schwer löslich sind und unter dem Mikroskop keine charakteristischen Formen zeigen, ist das zweit ausgefällte Phosphorwolframat in heißem Wasser zum weitaus größten Teil löslich und erkennt man unter dem Mikroskop Kristallwarzen oder Gruppen, die aus feinen Fäden bestehen. Die Kristallform ähnelt sehr jener, welche Siegfried von dem Phosphorwolframat des Kyrins angibt, welche Mitteilung mir erst im Laufe der Untersuchung bekannt wurde.

Bei systematischem Umkristallisieren des Phosphorwolframates veränderte sich die charakteristische Kristallform nicht; die aus den Mutterlaugen erhaltenen Anschüsse kristallisierten aber durchwegs ganz anders, und zwar in Form von gut ausgebildeten Blättern. Hiebei zeigte sich überdies, daß eine in Wasser viel schwerer lösliche, feinpulverige Verbindung beigemengt ist, die in alle Fraktionen übergeht und beim Wiederauflösen der einzelnen Kristallisationen in nicht zu wenig Wasser ungelöst bleibt. Dieses Pulver reichert sich in den schwerstlöslichen Fraktionen an und ist in den durch Wiedereindampfen der Mutterlaugen gewonnenen Kristallisationen schließlich nicht oder nur in Spuren wahrzunehmen. Eine völlige Abscheidung dieser erwies sich als aussichtslos und so wurden die sieben durch systematische Fraktionierung erhaltenen Kristallisationen sowie die schließlich entstandene, letzte, dicke, nicht mehr kristallisierende Mutterlauge einzeln in Ammoniak gelöst, in üblicher Weise mit Baryt zersetzt und dann mit Kohlendioxyd ausgefällt.

Die schließlich bis zum Sirup eingedampften Lösungen reagierten alle stark alkalisch, beim Ansäuern war aber Kohlensäureentwicklung kaum wahrzunehmen. Bei einigem Stehen zeigten sie ganz verschiedenes Verhalten.

Die aus der nicht kristallisierenden Mutterlauge des Phosphorwolframates erhaltene Lösung, die nicht viel weniger Substanz enthielt als alle anderen Fraktionen zusammengenommen, schied zunächst tyrosinähnliche Kristalle ab, sodann leucinähnliche, später eine halbamorphe Kristallisation, welche große Ähnlichkeit mit der racemischen Caseïnsäure besaß, die später beschrieben wird.

Die aus den sieben Kristallisationen des Phosphorwolframates erhaltenen Lösungen geben beim Stehen, zum Teil nach wenig Stunden, zum Teil erst nach Tagen, feinnadelige Kristallisationen, die schon dem Aussehen nach sich von Tyrosin und Leucin deutlich unterschieden und der Menge nach sehr ungleich waren.

Am reichlichsten entstanden die Anschüsse aus jenen Phosphorwolframaten, welche die mittelsten Fraktionen waren, und eine dieser kristallisierte sogar ganz vollständig. Eigentümlicherweise gab eine oder die andre Fraktion sehr wenig dieser Kristalle, während beide Nebenfraktionen sehr reichlich kristallisierten.

Durch Anrühren und Waschen mit Weingeist von 50% ließ sich die Mutterlauge entfernen und durch Lösen in heißem Wasser, Eindampfen bis zur beginnenden Kristallabscheidung und Zufügen des gleichen Volumens heißen Alkohols die Substanz auch leicht umkristallisieren.

Die aus verschiedenen Fraktionen des Phosphorwolframates erhaltenen Kristalle zeigten übereinstimmend den Schmelzpunkt 246°.

0·1472 *g*, bei 110° getrocknet, gaben 0·2146 *g* CO_2 und 0·0941 *g* H_2O.
0·1545 *g*, bei 110° getrocknet, gaben 22 *cm*³ N bei 17° und 733·5 *mm*.

Die gefundenen Zahlen liegen zwischen jenen, die sich für Diaminoglutarsäure und für Diaminoadipinsäure berechnen.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_5H_{10}O_4N_2$	$C_6H_{12}O_4N_2$	
C	37·0	40·8	39·76
H	6·1	6·8	7·15
N	17·2	15·9	16·16

Ganz analog ist die Zusammensetzung des Kupfersalzes. Dieses ist in Wasser ziemlich leicht löslich und kristallisiert erst nach starkem Einengen in feucht dunkelblauen, beim Trocknen lichtviolett werdenden Nadeln, die unter dem Mikroskop sich als Aggregate großer Platten erweisen. Die wässerige Lösung scheidet auf Zusatz von Alkohol violette flimmernde Kriställchen ab. Das Salz enthält kein Kristallwasser.

0·2255 *g*, bei 110° getrocknet, gaben 0·2368 *g* CO_2, 0·0921 *g* H_2O und 0·0753 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_5H_{10}O_4N_2Cu$	Berechnet für $C_6H_{10}O_4N_2Cu$	Gefunden
C	27·7	30·3	28·64
H	3·5	4·1	4·56
Cu	28·4	26·7	26·68

Bei systematischem Umkristallisieren des Säuregemisches rückte der Schmelzpunkt der schwerer löslichen Anteile hinauf, der der leichter löslichen hinunter. Der Schmelzpunkt der ersteren wurde schließlich bei 278°, der der zweiten bei 238° gefunden.

Nebenbei bemerkt war der Schmelzpunkt der Säure, die aus der schwerstlöslichen Fraktion des Phosphorwolframates erhalten worden war, sofort bei 275°.

Die niedriger schmelzende Fraktion gab die für die Diaminoglutarsäure sich berechnenden Zahlen.

0·1715 *g*, bei 100° getrocknet, gaben 0·2286 *g* CO_2 und 0 1051 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_5H_{15}O_4N_2$	Gefunden
C	37·0	36·31
H	6·1	6·69

In konzentrierter Salzsäure gelöst, schied sich beim Eindunsten die Salzsäureverbindung in strahlig angeordneten Büscheln von Kristallnadeln ab. Das Golddoppelsalz kristallisiert in langen, verzweigten und gebogenen Nadeln. Das Chloroplatinat kristallisiert schwieriger in ähnlichen Gebilden.

Die höher schmelzende Fraktion nähert sich in der Zusammensetzung der Diaminoadipinsäure.

0·1319 *g*, bei 110° getrocknet, gaben 0·1931 *g* CO_2 und 0·0824 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C	40·87	39·93
H	6·86	6·98

Beide Säuren, die Diaminoglutarsäure und die Diaminoadipinsäure geben mit α Naphtol und konzentrierter Schwefelsäure eine leichte Gelbfärbung. Dasselbe gilt auch von der Casean- und der Caseïnsäure.

Alkoholunlöslicher Teil.

Wie schon früher beschrieben wurde, kristallisieren aus der durch Phosphorwolframsäure ausgefällten Flüssigkeit nach Entfernung des Überschusses von Phosphorwolframsäure zunächst Tyrosin und Leucin aus. Die Mutterlauge gibt, wenn das Baryum durch Schwefelsäure genau ausgefällt wird, sodann nach starkem Konzentrieren die Salzsäureverbindung der Glutaminsäure und die Mutterlauge dieser Konzentration endlich beim Vermischen mit absolutem Alkohol eine halb kristallinische, halb amorphe Fällung.

Wird letztere mit konzentrierter Salzsäure übergossen, so geht ein Teil in Lösung, während neue Mengen von salzsaurer Glutaminsäure ungelöst bleiben.

Die von letzterer abgesaugte Flüssigkeit dunstet sirupös ein und hatte auch nach vielwöchentlichem Stehen nur höchst geringe Spuren von Kristallanschüssen gezeigt.

Durch Lösen in Wasser und genaues Ausfällen mit Silberoxyd wurde sie entchlort. Das Filtrat vom Chlorsilber, zum mäßig dicken Sirup gedampft und mit Alkohol vermischt, schied eine gelatinöse Masse ab, die gleichfalls keine Neigung zur Kristallisation besaß.

Sie wurde in Wasser heiß gelöst, kochend mit überschüssigem (etwa dem gleichen Volumen) Alkohol gefällt und der Niederschlag zu wiederholten Malen demselben Verfahren unterworfen. Als sodann die wieder in Wasser gelöste Masse

in der Hitze vorsichtig mit Alkohol ausgefällt wurde, schied sich eine Kristallisation ab, die in der Kälte sich noch vermehrte.

Die Aufarbeitung der verschiedenen Mutterlaugen nach derselben Methode gab nur mehr sehr geringe Mengen der kristallisierten Substanz.

Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhielt man hübsche weiße Platten, die in der Regel so verwachsen sind, daß sie den Eindruck von Nadeln machen. In heißem Wasser sind sie recht leicht, in kaltem schwierig, in Alkohol fast nicht löslich; sie schmelzen unter vorhergehender Zersetzung unscharf bei 305 bis 320°.

Da nur geringe Mengen zur Verfügung standen, wurde zunächst das Kupfersalz dargestellt. Die mit gefälltem Kupferoxyd in der Hitze gesättigte Lösung scheidet, mäßig eingedampft, beim Erkalten lange, schön blaue Fäden ab, die ein Aggregat mikroskopischer nadeliger Prismen sind. In der Mutterlauge bleibt nur sehr geringe Menge der Substanz.

Das Kupfersalz enthält Kristallwasser, das bei 110° entweicht.

0·1602 *g* Trockensubstanz gaben 0·1331 *g* CO_2, 0·0408 *g* H_2O und 0·0602 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_4H_6O_4N_2Cu$	Gefunden
C	23·10	22·66
H	2·87	2·84
Cu	30·46	30·02

0·2113 *g* verloren bei 110° 0·0511 *g*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für 4 Moleküle H_2O	Berechnet für $3^1/_2$ Moleküle H_2O	Gefunden
H_2O	25·5	23·1	24·17

Da die Zahlen der Analyse des Kupfersalzes unentschieden lassen, ob eine Diamidobernsteinsäure oder eine Oxyamido-

bernsteinsäure vorliegt, war die Stickstoffbestimmung in der freien Säure wichtiger als die Elementaranalyse. Die Substanzmenge reichte nur zu einer der zwei Analysen hin.

0·0865 *g*, bei 110° getrocknet, gaben 8·0 *cm*³ N bei $t = 18°$ und $B = 726$ *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_4H_7O_5N$	$C_4H_8O_4N_2$	
N	9·39	18·9	10·36

Es liegt demnach bestimmt die Oxyamidobernsteinsäure vor, die bisher überhaupt noch nicht beschrieben worden ist Versuche, diese synthetisch darzustellen, sind im Gange.[1]

Wasserunlösliches Kupfersalz.

Wie schon früher mitgeteilt wurde, gibt das alkoholische Filtrat der Fällung, welche die Oxyaminobernsteinsäure enthält, nach Entfernung des Alkohols und Sättigen mit Kupfercarbonat eine dunkelblaue Lösung, aus der durch fraktionelles Fällen mit Alkohol die Kupfersalze der Caseansäure und der Caseïnsäure erhalten werden, die als Doppelverbindungen mit Kupferchlorid wasserlöslich sind. Dabei werden aber auch in Wasser unlösliche Kupfersalze erhalten, deren Färbung von graugrün bis blau wechseln kann.

Mit Schwefelwasserstoff zersetzt geben sie eine Lösung, deren Rückstand nahezu vollständig kristallisiert. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus heißem Wasser mit Tierkohle wurden schöne, ganz ungefärbte, nadelige Aggregate erhalten, die unter dem Mikroskop sich in Blättchen auflösten. Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem recht leicht, in Alkohol nicht löslich. Sie liefert ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Kupfersalz von dunkel himmelblauer Farbe, das aus meist verbogenen, kurzen Prismen besteht, die zu Bündeln, aber auch strahlig verwachsen sind.

Die vorliegende Verbindung dürfte im wesentlichen Asparaginsäure sein.

---

[1] Herr Erlenmeyer jun. ersucht mich, mitzuteilen, daß er vor Jahresfrist die Oxyaminobernsteinsäure schon synthetisch dargestellt, aus äußeren Gründen hierüber aber nichts veröffentlicht hat.

0·1506 *g* bei 105° getrockneter Säure gaben 0·2025 *g* CO_2 und 0·0724 *g* H_2O.
0·1355 *g* bei 105° getrockneter Säure gaben 12·3 *cm*³ N bei 17° und 735·5 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C	36·1	36·64
H	5·2	5·33
N	10·5	10·33

0·3505 *g* Cu-Salz verloren, bei 130° getrocknet, 0·0875 *g* und gaben verbrannt 0·2263 *g* CO_2, 0·0710 *g* H_2O und 0·1108 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_4H_5NO_4Cu+3^1/_2H_2O$	Gefunden
C	24·71	23·46
H	2·59	3·01
Cu	32·74	33·06
H_2O	25·23	24·90

Nach Ritthausen[1] enthält asparaginsaures Kupfer $4^1/_2$ Moleküle Wasser. Vielleicht ist der von mir beobachtete geringere Gehalt an Kristallwasser darauf zurückzuführen, daß dem Salze geringe Mengen von Verunreinigungen anhaften, auf welche auch die Differenz zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen deutet.

Blaugrünes Kupfersalz. Caseansäure.

Das aus Alkohol zuerst ausgefällte blaugrüne Kupfersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, durch Silberoxyd von Salzsäure befreit und zum Sirup gedampft.

Das Ausfällen von Salzsäure durch Silberoxyd erkennt man dem Endpunkte nach sehr leicht daran, daß, wenn das Oxyd im Überschuß zugefügt ist, beim Schütteln eine Emulsion entsteht, die sich nicht oder langsam und dann als feines Pulver absetzt, während, so lange noch Salzsäure in Lösung ist, die käsigen Flocken groß sind und sich rasch absetzen. Beim Zufügen von verdünnter Salzsäure unter kräftigem Schütteln zeigen sich die käsigen Flocken des Chlorsilbers dann wieder, wenn vollständige Fällung des Silbers eingetreten und eine zu

[1] Journal für prakt. Chemie, *107*, 222.

vernachlässigende Spur Salzsäure in Lösung gegangen ist. Man erspart sich derart nicht nur das Ausfällen von gelöstem Silber mit Schwefelwasserstoff, wobei das Schwefelsilber leicht kolloidal in Lösung geht, sondern man ist auch bei Amidosäuren, deren Silbersalze oft in Wasser unlöslich sind, vor Verlusten sicher.

Der Sirup, der durch Eindampfen der Filtrate von Chlorsilber erhalten wurde, ist, wenn zu starkes Eindampfen vermieden wurde, in der Regel nach wenig Stunden kristallinisch erstarrt. Der dicke Kristallbrei wird mit verdünntem Alkohol angerührt, auf einem Siebtrichter mit sehr großem Sieb auf Leinwand abgesaugt und mit immer stärkerem Alkohol von der Mutterlauge befreit.

Hier wie in allen ähnlichen Fällen ist 50prozentiger Alkohol als Verdünnungsmittel und Mischflüssigkeit anwendbar. Sollten trotzdem gelatinöse Fällungen entstehen, sind diese durch Zusatz von wenig Tropfen Wasser leicht wieder in Lösung zu bringen.

Die Mutterlaugen scheiden eingedampft nach längerem Stehen noch eine zweite geringere Kristallisation ab. Die dann resultierenden amorphen Mutterlaugen wurden durch Kochen mit gefälltem Kupferoxyd in die Kupfersalze verwandelt und deren mäßig konzentrierte Lösung mit Alkohol fraktionell gefällt. Die amorphen blaugrünen Fällungen schieden entweder direkt beim Lösen in Wasser oder doch nachdem sie einigemal wieder in Wasser gelöst und wieder mit Alkohol ausgefällt worden waren, in Wasser unlösliche, grüne Kupfersalze ab, die, mit Schwefelwasserstoff versetzt, nach dem Eindampfen einen Sirup gaben, der kristallisierte. Die Menge der Kristalle ist aber so gering, daß sie das umständliche Reinigungsverfahren eigentlich nicht lohnen.

Das Umkristallisieren der ersten Rohkristallisation erfolgt am zweckmäßigsten derart, daß man in Wasser löst, kochend mit Tierkohle entfärbt, hierauf bis zur Abscheidung von Kristallkrusten dampft und dann etwa das gleiche Volumen heißen Weingeist zufügt.

Man erhält nach dem Erkalten mikroskopische Kristalle, die meist die Form unregelmäßiger, an den Ecken abgestumpfter Tetraeder oder stark abgestumpfter Keile haben.

Die wiederholt derart umkristallisierte Säure läßt sich schließlich aus Wasser allein umkristallisieren, in welchem sie in der Hitze erheblich leichter löslich ist als in der Kälte. Bei Zimmertemperatur braucht die Säure ungefähr 25 Teile Wasser zur Lösung; sie ist schwierig in 50prozentigem Weingeist, so gut wie nicht in absolutem Alkohol löslich.

Im Kapillarrohr erhitzt, tritt unter vorhergehendem schwachen Sintern bei 190 bis 191° unter gleichzeitiger Gasentwicklung Schmelzen zu einer farblosen Flüssigkeit ein; beim Trocknen kein merklicher Gewichtsverlust.

Die Lösung in Natronlauge wird von verdünnter Kupfervitriollösung nicht stärker blau gefärbt als die Natronlauge allein.

Die Substanzen 1 und 2 beziehlich 3 und 4 entstammen verschiedenen Darstellungen. 4 ist durch Umkristallisieren von 3 erhalten worden, wobei der Schmelzpunkt sich nicht änderte.

1. 0·2047 *g* bei 60° im Vakuum getrocknet CO_2 = 0·3039 *g*, H_2O = 0·1122 *g*.
2. 0·1794 *g* bei 60° im Vakuum getrocknet N = 16·5 *cm*³, *t* = 23°, *B* = 737 *mm*.
3. 0·1827 *g* bei 107° getrocknet CO_2 = 0·2669 *g*, H_2O = 0·0917 *g*.
4. 0·1324 *g* bei 107° getrocknet CO_2 = 0·1951 *g*, H_2O = 0·0646 *g*.

In 100 Teilen:

	1	2	3	4
C	40·48	—	39·84	40·19
H	6·06	—	5·48	5·45
N	—	10·26	—	—

Die mit gefälltem Kupferoxyd gekochte Lösung der Säure gibt ein dunkelblaues Filtrat, das bis auf einen kleinen Rest eingedampft werden kann, ohne zu kristallisieren. Die allmählich anschießenden blaugrünen Kristallwarzen sind aber, einmal gebildet, in Wasser dann so gut wie unlöslich.

0·2654 *g*, lufttrocken, verlieren bei 108° H_2O = 0·0286 *g* und geben verbrannt 0·2553 *g* CO_2, 0·0695 *g* H_2O und 0·0787 *g* Cu.

In 100 Teilen:

	Gefunden in der Trockensubstanz
C	29·17
H	3·28
Cu	26·55
H_2O	10·77

Aus den Analysen berechnet sich für die Säure, die Caseansäure benannt wird, die Zusammensetzung $C_9H_{16}N_2O_7$ und für ihr Kupfersalz $C_9H_{13}N_2O_7cu_3 + 3H_2O$. Die wasserstoffärmere Formel $C_9H_{14}N_2O_7$ stimmt im Wasserstoffgehalt sogar noch besser, weicht aber im Kohlenstoffgehalt mehr als zulässig ab.

	$C_9H_{16}N_2O_7$	$C_9H_{14}N_2O_7$		$C_9H_{13}N_2O_7cu_3$	$C_9H_{11}N_2O_7cu_3$
C	40·87	41·19	C	29·95	30·12
H	6·16	5·38	H	3·63	3·09
N	10·53	10·54	Cu	26·46	26·65

Die Säure ist daher sehr wahrscheinlich eine gesättigte, dreibasische, vieratomige Diamidosäure, eine Nonan-ol-diamino-trisäure.

Als dreibasische Säure kann sie natürlich keine normale Verbindung sein, sie schließt sich in dieser Beziehung an das Leucin an.

Die Caseansäure liefert eine sehr charakteristische Salzsäureverbindung, die in konzentrierter Salzsäure sehr schwer löslich ist und beim Verdunsten der Lösung in Wasser in wasserklaren, quadratförmigen Tafeln oder rechteckigen Platten anschießt. Bei einem Versuch mit etwa zwei Zentigramm schossen Vierecke von mehreren Millimetern Kantenlänge aus.

Das Chloroplatinat bildet ziemlich große Büschel unregelmäßiger Prismen und ist in Wasser sehr leicht löslich. Das Aurat bildet leicht lösliche, strahlig angeordnete Prismen.

Säure aus gelbgrünem Kupfersalz; Caseïnsäure.

Das gelbgrüne Kupfersalz unterscheidet sich von dem blaugrünen durch die viel größere Löslichkeit in Alkohol. Es löst sich in beträchtlicher Menge sogar in ungefähr 75 prozentigem Weingeist auf, während das blaugrüne auch in 50 prozentigem so gut wie nicht löslich ist.

Das gelbgrüne Kupfersalz wurde so wie das blaugrüne mit Schwefelwasserstoff zerlegt, mit Silberoxyd von Chlor befreit und sodann zu mäßig dickem Sirup gedampft, der nach kurzer Zeit kristallisierte. Beim Absaugen und Waschen der Kristallisationen sind dieselben Kunstgriffe anzuwenden wie bei den Kristallisationen mit dem blaugrünen Salz.

Hier erhält man aber durch Eindampfen der Mutterlaugen eine viel größere Zahl von Kristallisationen, die sich im Ansehen

und im Schmelzpunkt unterscheiden. Zum Schluß kristallisierte die dicke Mutterlauge nicht mehr. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen in Alkohol wurde sie systematisch fraktioniert.

Die dabei erhaltenen, in Alkohol schwerlöslichen Anteile, in Wasser gelöst, schieden allmählich Kristalle ab, die, durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser gereinigt, in Kristallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt sich identisch mit der Säure aus dem blaugrünen Kupfersalz der Caseansäure vom Schmelzpunkt 190° erwiesen.

Die in Alkohol leichter löslichen Anteile geben neue Kristallisationen, die mit den früher erhaltenen identisch sind.

Als endlich die sirupösen Mutterlaugen der alkoholschwer- und alkoholleichtlöslichen Fraktionen, jede für sich, kochend mit Kupferoxyd gesättigt, zum dicken Sirup gedampft, und dieser vorsichtig mit wenig Alkohol angerührt wurde, schieden sich Cu-Salze ab, die in Wasser sehr schwer löslich waren und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gut kristallisierende Säuren gaben, die mit den vorher schon direkt umkristallisierten identisch waren.

Aber auch von den Kupfersalzen blieb die Hauptlauge amorph. Allerdings schieden sich aus den dicken dunkelblauen Lösungen mitunter und manchmal sogar recht reichlich Kristallisationen ab, es fand sich aber kein praktikabler Weg, sie von der zähen Mutterlauge zu trennen.

Die Ausbeute an kristallisierenden Substanzen bei Aufarbeitung der ursprünglichen Mutterlaugen durch die Kupfersalze ist so gering, daß sie die mühevolle Arbeit nicht lohnt.

Die ursprünglichen Kristallisationen aus der von Salzsäure befreiten Lösung wurden durch wiederholtes Umkristallisieren in Fraktionen gewonnen, die sich in Ansehen und Schmelzpunkt unterscheiden.

Beim Umkristallisieren macht sich der Umstand bemerkbar, daß, insbesondere solange die Säuren noch verunreinigt sind, der Unterschied der Löslichkeit in Wasser in der Hitze und bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering ist. Deshalb wurde auch hier derart verfahren, daß die wässerige Lösung bis zum Auftreten einer Kristallhaut eingedampft und sodann mit dem

gleichen Volumen Alkohol vermischt wurde. Beim Absaugen wurde die Mutterlauge durch Decken mit 50prozentigem Weingeist entfernt; stärkerer Weingeist kann leicht amorphe Fällungen hervorrufen, welche sich an den Kristallen niederschlagen.

Das Umkristallisieren wird auch dadurch erschwert, daß die Lösungen anfänglich durch eine Suspension getrübt sind, die hartnäckig durch die Filter geht. Man schlägt sie am einfachsten durch Digerieren mit Tierkohle nieder.

Die ersten zwei Hauptkristallisationen schmolzen bei 228° und veränderten beim Umkristallisieren den Schmelzpunkt nicht. Sie zeigten sich schon dem unbewaffneten Auge deutlich kristallisiert und lösten sich unter dem Mikroskop in sehr kleine Prismen auf, die meist zu klobenartigen Aggregaten verwachsen sind.

Die Säure ist optisch aktiv, ihr Drehungsvermögen allerdings sehr gering.

0·7874 *g* wurden mit 16·5683 *g* H_2O in Lösung gebracht. $d\cdot\frac{20}{4} = 1\cdot0091$, $t = 20$, bei 10 *cm* Länge der Schicht war $\alpha = +0\cdot06$.

Daraus berechnet sich $(\alpha)_D = +0\cdot13°$. Da aber Amidosäuren in wässeriger Lösung äußerst wenig drehen, kann wohl angenommen werden, daß die rechtsdrehende Form der Caseïnsäure vorliegt. Dieses um so mehr, als, wie später gezeigt wird, eine isomere Säure sich als optisch inaktiv zeigte. Es sei noch bemerkt, daß die Beobachtungen mit einem Apparat von Lippich ausgeführt wurden, der Minuten genau anzeigt.

Die analysierte Substanz ist so gut wie aschefrei.

1. 0·2047 *g* gaben 0·3857 *g* CO_2 und 0·1537 *g* H_2O.
2. 0·1829 *g* gaben 16·1 cm^3 Stickstoff bei $t = 24\cdot5°$ und $B = 735$ *mm*.
3. 0·1199 *g* gaben 0·2284 *g* CO_2 und 0·0849 *g* H_2O.
4. 0·2716 *g* gaben 0·5151 *g* CO_2 und 0·2111 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{12}H_{24}N_2O_5$	$C_{12}H_{22}N_2O_5$	1	2	3	4
C	52·12	52·51	51·39	—	51·95	51·72
H	8·75	8·08	8·39	—	7·91	8·63
N	10·17	10·26	—	10·00	—	—

Die verdünnte wässerige Lösung der Säure, kochend mit gefälltem Kupferoxyd gesättigt, gibt ein dunkelblaues Filtrat, aus welchem sich beim Eindampfen Kristalle abscheiden, die feucht lavendelblau sind, beim Liegen an der Luft aber bald sehr lichtviolett werden. Unter dem Mikroskop erkennt man unregelmäßige Blätter, die zu Rosetten vereinigt sind.

Das lufttrockene Salz verliert bei 110° nicht mehr an Gewicht.

0·1575 *g* gaben 0·2511 *g* CO_2, 0·0798 *g* H_2O und 0·0352 *g* CuO.
0·2408 *g* gaben 0·3757 *g* CO_2, 0·1342 *g* H_2O und 0·0535 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{22}N_2O_5Cu$	Gefunden	
C	42·61	43·49	42·55
H	6·51	5·66	6·23
Cu	18·86	17·86	17·75[1]

Wird die Caseïnsäure mit konzentrierter Salzsäure übergossen, verändert sie die Form, löst sich aber nicht auf, sondern erst nach Zusatz von Wasser. Beim Verdunsten bleibt die Salzsäureverbindung in vereinzelten Kristallgruppen zurück, die ein Haufwerk von unregelmäßigen, miteinander verwachsenen Tafeln sind.

Wird die Salzsäureverbindung in konzentriertem Platinchlorid gelöst, so hinterbleibt beim Eindunsten eine gelbe strahlige Kristallmasse. Das Aurat bildet blumenkohlartige Aggregate.

Dritte Fraktion.

Die Kristalle dieser sind viel besser ausgebildet wie die der Caseïnsäure; unter dem Mikroskop erkennt man schmale viereckige Blätter, mitunter zu zweien oder dreien zusammengewachsen. Sie sind von all den Anschüssen aus dem gelb-

[1] Die Kupferbestimmungen sind sicher zu niedrig, da bei der Verbrennung auch bei sehr vorsichtigem Erhitzen etwas Kupferoxyd aus dem Schiffchen verloren ging.

grünen Kupfersalz am besten ausgebildet. In Löslichkeitsverhältnissen zeigen sie keine merklichen Besonderheiten. Erhitzt färben sie sich von 215° an immer mehr braun, sintern stark bei 245° und schmelzen bei 248 bis 249° unter lebhafter Gasentwicklung.

In der Zusammensetzung weichen sie von den schwerer löslichen als auch von den leichter löslichen Kristallisationen stark ab.

0·1626 *g*, bei 108° getrocknet, gaben 16·6 *cm*^{3} Stickstoff bei 17° und 736·5 *mm*.
0·1789 *g*, bei 108° getrocknet, gaben 0·2715 *g* CO_2 und 0·1192 *g* H_2O.
0·1534 *g*, bei 108° getrocknet, gaben 0·2335 *g* CO_2 und 0·0928 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		
C	—	41·39	41·51
H	—	7·45	6·76
N	11·63	—	—

Diese Zahlen kommen am nächsten jenen, die sich für eine Verbindung $C_8H_{16}N_2O_6$ berechnen.

C	40·67
H	6·77
N	11·90

Wird die wässerige Lösung bis zur Sättigung mit gefälltem Kupferoxyd gekocht und die blaue Lösung eingedampft, so beginnt erst nach Konzentration auf ein sehr kleines Volumen Kristallisation, die nach Zufügung des gleichen Volumens Alkohol sich sehr erheblich vermehrt. Nach dem Erkalten ist ein Brei von Kristallen entstanden, die dunkel blauviolett gefärbt sind und unter dem Mikroskop Rosetten zeigen, die aus langen, unregelmäßigen, rechteckigen Platten zusammengesetzt sind.

Das Salz ist in Alkohol von 50% sehr wenig, in kaltem Wasser recht leicht löslich. Es enthält Kristallwasser, das zum Teil über Schwefelsäure, vollständig aber erst nach langem Trocknen bei 115° entweicht.

Das wasserfreie Salz ist etwas mehr rötlich und gleichzeitig lichter gefärbt wie das lufttrockene.

0·2368 *g* gaben 0·2813 *g* CO_2 und 0·1048 *g* H_2O sowie 0·0630 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_8H_{14}O_6N_2Cu$	Gefunden
C	32·26	32·40
H	4·78	4·95
Cu	21·37	21·26

Die Säure löst sich in konzentrierter Salzsäure leicht auf. Die Lösung dunstet zu einem Sirup ein, der erst nach sehr langem Stehen farrenkrautähnliche Kristallgebilde anzusetzen beginnt. Die Gold- und Platindoppelsalze kristallisieren noch viel schlechter.

Die Säure ist nach Analysen der freien Verbindung wie des Kupfersalzes sicherlich eine zweibasische Diaminosäure und nach dem Wasserstoffgehalt sicherlich auch eine Dioxysäure. Sie ist schon eingangs als Diaminodioxykorksäure bezeichnet worden. Ob sie gerade von der normalen Korksäure sich ableitet oder eine isomere Säure ist, ist vollständig unsicher. Da ersteres aber nicht ausgeschlossen ist und um nicht zwecklos nach neuen Namen zu suchen, soll sie unter jenem allerdings nicht bewiesenen Namen vorläufig laufen.

Vierte, fünfte und spätere Fraktionen.

Die vierte Fraktion sowie alle andern Anschüsse, welche durch sukzessives Eindampfen aus ihrer Mutterlauge noch zu erhalten waren (es waren dies im ganzen noch vier), zeigten im Ansehen wiederum die größte Ähnlichkeit mit den ersten zwei Kristallisationen; der Schmelzpunkt liegt aber viel höher und beim systematischen Umkristallisieren wurde dieser höhere Schmelzpunkt (243 bis 244°) bei allen neu erhaltenen Fraktionen wiedergefunden. Die Zusammensetzung ist wieder gleich jener der ersten Kristallisation, die Ausbildung der Kristalle aber noch viel undeutlicher.

0·1438 *g* gaben 0·2767 *g* CO_2 und 0·1099 *g* H_2O.
0·1759 *g* gaben 15·1 *cm*³ Stickstoff bei 15° und 739·5 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{24}N_2O_5$	Gefunden	
C	52·12	52·41	—
H	8·75	8·54	—
N	10·17	—	9·89

Das Kupfersalz ist in Löslichkeit, Farbe und Kristallform gleichfalls jenem täuschend ähnlich, welches aus der bei 226° schmelzenden Säure der ersten Fraktion erhalten worden ist. Die Blättchen waren diesesmal durchwegs einzeln ausgebildet und nicht in Rosetten verwachsen. Es kristallisiert gleichfalls ohne Kristallwasser.

0·1904 *g*, bei 108° getrocknet, gaben 0·3021 *g* CO_2, 0·1070 *g* H_2O und 0·0420 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{22}N_2O_5Cu$	Gefunden
C	42·62	43·27
H	6·56	6·40
Cu	18·82	18·04

Eine 4·5prozentige wässerige Lösung der Säure erwies sich optisch vollständig inaktiv. Man ist deshalb berechtigt, in den späteren Anschüssen die racemische Form der Caseïnsäure anzunehmen. Gegen Salzsäure verhält sie sich der rechtsdrehenden Säure ganz gleich, nur sind die Kristalle kleiner und noch weniger charakteristisch ausgebildet.

Das Chloroplatinat kristallisiert sehr schwierig, schlechter wie das der aktiven Säure. Dasselbe gilt vom Chloroaurat.

Es ist schon erwähnt worden, daß die beim Caseïn durchgeführten Trennungsmethoden auch bei anderen Eiweißstoffen, wie der Gelatine, dem Hühnereiweiß und der Hornsubstanz angewendet werden sollen.

Die Ausdehnung der Methode auf andere Fälle wird nicht ohne Interesse sein, und darf ich wohl die Bitte aussprechen, daß um Kollisionen zu vermeiden, die Herren Fachgenossen, die solche Untersuchungen beabsichtigen, sich mit mir freundlichst zuvor in Verbindung setzen.

Die genauere Untersuchung der ihrer Konstitution nach unbekannten neuen Spaltungsstoffe des Caseïns möchte ich mir vorläufig vorbehalten.

Untersuchungen über die Konstitution des Tetramethyltrioxyfluorons

von

F. Wenzel und **A. Schreier.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1904.)

I. Theoretischer Teil.

Die in den Arbeiten von Weidel und Wenzel[1] sowie von Liebschütz und Wenzel[2] beschriebenen Kondensationsprodukte aus Salicylaldehyd mit den homologen Phloroglucinen wurden infolge ihrer Ähnlichkeit mit den von Möhlau erhaltenen Körpern als Fluorone aufgefaßt, ohne daß bisher ein stringenter Beweis für diese Annahme erbracht werden konnte. Es war daher wünschenswert, durch eine eingehendere Untersuchung den exakten Nachweis zu führen, daß die durch Vereinigung der homologen Phloroglucine mit Orthooxyaldehyden entstehenden Kondensationsprodukte die den Fluoronen zukommende Konstitution besitzen müssen. Für eine derartige Untersuchung waren aber die bereits bekannten Kondensationsprodukte aus Salicylaldehyd und Phloroglucinderivaten nicht sonderlich geeignet, da der in ihnen neben dem Phloroglucinrest vorhandene Benzolrest viele Möglichkeiten der Substitution offen läßt, so daß auch die Erklärungsversuche für das Zustandekommen der in den genannten Arbeiten beschriebenen interessanten Derivate der absoluten Sicherheit entbehren mußten.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 62.

[2] Monatshefte für Chemie *25*, 319.

Am einfachsten erschien es daher, von einem vollkommen substituierten und symmetrisch gebauten Fluorone auszugehen, wie ein solches durch Kondensation des Dimethylphloroglucins mit seinem nach Gattermann dargestellten Aldehyde zu erwarten war.

Die Kondensation des Dimethylphloroglucins mit seinem Aldehyde führte auch tatsächlich zu dem erwarteten Kondensationsprodukte, wobei sich auch zeigte, daß bei diesem vollkommen substituierten Phloroglucinderivate die Reaktion wesentlich leichter verläuft als bei jenen, welche infolge einer geringeren Zahl von Substituenten eine größere Mannigfaltigkeit der Kondensationsmöglichkeiten zulassen. Was den inneren Mechanismus dieser Kondensation anlangt, muß angenommen werden, daß sich das Dimethylphloroglucin in der Ketoform mit seinem Aldehyd vereinigt und nach der Reaktionsgleichung:

H
OH H$_2$ O C OH
CH_3 CH_3
+ =
OH
O O H OH
CH_3 CH_3

OH CH OH
CH_3 CH_3
$+ 2 H_2O$
OH
O
CH_3 O CH_3

das Tetramethyltrioxyfluoron bildet.

Dieser Körper ist dem chromophoren Charakter der parachinoiden Bindung zufolge ein Farbstoff, der in Verbindung mit einem Molekül Schwefelsäure in kleinen, roten Nädelchen kristallisiert. In welcher Weise die Schwefelsäure mit dem Fluoronmolekül verbunden ist, konnte nicht festgestellt werden, doch scheint diese Verbindung nur eine ziemlich lose zu sein, da sie sich gegen Wasser als außerordentlich unbeständig erweist. Es läßt sich nämlich durch längeres Waschen die Säure bis auf einen kleinen Rest entfernen, der dann allerdings außerordentlich schwer zu beseitigen ist, so daß die Darstellung eines analysenreinen, säurefreien Produktes dadurch sehr erschwert wird; eine Beobachtung, welche auch Möhlau [1] bei den von ihm dargestellten Fluoronen gemacht hat.

---

[1] Berl. Ber., XXVII, 2887.

Die für das vorliegende Kondensationsprodukt angenommene Formel erhielt noch dadurch eine weitere Stütze, daß es gelang, das von Böhm[1] durch Vereinigung von zwei Molekülen Dimethylphloroglucin mit Formaldehyd erhaltene Methylenbisdimethylphloroglucin von der Formel:

OH CH_2 OH
CH_3 CH_3
OH OH
CH_3 OH OH CH_3

in das Tetramethyltrioxyfluoron überzuführen.

Diese Reaktion gelang unter den gleichen Bedingungen, wie sie Möhlau und Koch[2] sowie Möhlau und Kahl[3] bei einer ganzen Reihe analog gebauter, hydroxylhaltiger Diphenylmethanderivate angewendet hatten, um zu den entsprechenden Fluoronen zu gelangen. Nur zeigte es sich, daß in unserem Falle die Bildung des Fluoronringes viel leichter erfolgte, indem das Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade hiezu vollständig genügte, während die Genannten bei höheren Temperaturen mit Nitrosylschwefelsäure arbeiten mußten. Die Reaktion geht in der Weise vor sich, daß zwei der zur Methylengruppe orthoständigen Hydroxyle unter Wasseraustritt sich zusammenschließen, während andrerseits ein Wasserstoffatom der Methylengruppe mit dem Wasserstoff der in Parastellung befindlichen Hydroxylgruppe wegoxydiert wird, wodurch es zur Bildung einer parachinoiden Bindung kommt. Für einen derartigen Reaktionsverlauf spricht auch der Umstand, daß hiebei stets schwefelige Säure in bedeutendem Maße auftritt.

OH CH_2 OH   OH CH OH
CH_3 CH_3 $+ O =$ CH_3 CH_3 $+ 2 H_2O$
OH OH   O OH
CH_3 OH OH CH_3 O CH_3

[1] Annalen, *318*, 306.

[2] Berl. Ber., XXVII, 2887.

[3] Berl. Ber., XXXI, 266.

Interessant ist auch die Tatsache, daß die Isolierung des Methylenbisdimethylphloroglucins gar nicht notwendig ist, sondern es schon bei der Einwirkung des Formaldehyds auf das Dimethylphloroglucin gelingt, zum Tetramethyltrioxyfluoron zu gelangen, wenn konzentrierte Schwefelsäure zugegen ist. Auch in diesem Falle kann das Auftreten von schwefeliger Säure beobachtet werden.

Aus diesen beiden Reaktionen geht hervor, daß das Methylenbisdimethylphloroglucin als ein Zwischenkörper bei der Bildung unseres Fluorons angesehen werden kann und wir versuchten nun, die nächste Stufe in dieser Kondensationsreihe, das Tetramethyltetraoxyxanthen zu erhalten, welches aus dem Böhm'schen Produkt durch Wasserabspaltung aus zwei Hydroxylgruppen und Bildung eines Brückensauerstoffes nach dem Schema

OH CH_2 OH — OH CH_2 OH
CH_3 CH_3 — CH_3 CH_3
OH OH $-H_2O =$ OH OH
CH_3 O H OH CH_3 — CH_3 O CH_3

entstehen mußte.

Zu diesem Zwecke wurde das Methylenbisdimethylphloroglucin mit Essigsäureanhydrid behandelt, um so durch Wasserabspaltung zu dem gewünschten Xanthen zu gelangen, da hier nicht wie bei der Schwefelsäure eine sofortige Oxydation zu befürchten war. Dieser Versuch schlug jedoch fehl, indem das Essigsäureanhydrid nicht wasserentziehend, sondern nur acetylierend wirkte, so daß wir auf diese Weise zum Hexaacetylbisdimethylphloroglucin gelangten. Es wurde daher davon Abstand genommen, das Zwischenprodukt bei der Reaktion selbst zu isolieren, sondern versucht, diesen Körper aus dem Tetramethyltrioxyfluoron durch Reduktion zu erhalten. Dies gelang auch tatsächlich, indem es möglich war, mit Natriumamalgam sowohl aus dem durch Kondensation des Dimethylphloroglucins mit seinem Aldehyd erhaltenen Fluoron als auch aus dem durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das Methylenbisdimethylphloroglucin entstandenen

Kondensationsprodukte das erwartete Tetramethyltetraoxyxanthen zu isolieren. Die beiden so erhaltenen Reduktionsprodukte konnten sowohl durch ihren Schmelzpunkt als auch durch die Analyse ihrer Acetylverbindungen als vollkommen gleich identifiziert werden, woraus auch die Gleichheit der beiden auf verschiedenen Wegen gewonnenen Fluorone, die bezüglich der prozentuellen Zusammensetzung aus den Analysen hervorgeht, auch hinsichtlich ihrer Konstitution folgt.

Die Reduktion kann nur in der Weise erfolgt sein, daß sich zwei Wasserstoffatome an Stelle der bei der Oxydation verschwundenen anlagern,

OH CH OH — CH_3, CH_3, OH, O, CH_3 O CH_3 $+ 2H =$ OH CH_2 OH — CH_3, CH_3, OH, OH, CH_3 O CH_3

so daß das früher zerstörte Hydroxyl wieder restituiert wird, womit gleichzeitig natürlich die parachinoide Bindung und damit der Farbstoffcharakter der Verbindung verloren gehen muß.

Das Tetramethyltrioxyxanthen ist nun tatsächlich kein Farbstoff mehr, sondern stellt die außerordentlich leicht oxydable Leukoverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons dar. Während nämlich diese Verbindung im ersten Momente ihrer Abscheidung rein weiß erscheint, färbt sie sich an der Luft, besonders leicht in feuchtem Zustande, lichtbraun bis dunkelrot, was zweifellos auf den durch die Einwirkung der Feuchtigkeit und der Luft hervorgerufenen Oxydationsvorgängen beruht. Diese Unbeständigkeit macht es erklärlich, warum dieser Körper nicht bei der Kondensation selbst als Zwischenprodukt isoliert werden konnte, sondern sich sofort zum Fluoron oxydierte. Es konnte jedoch nicht konstatiert werden, ob diese Oxydation ganz auf Kosten der Schwefelsäure verläuft oder ob auch der Sauerstoff der Luft dabei eine Rolle spielt, was nicht ganz ausgeschlossen ist. Die mit der Acetylbestimmung nach der Methode des Einen von uns verbundene Bestimmung der schwefeligen Säure nämlich, die anläßlich der Verseifung

des Hexaacetylmethylenbisdimethylphloroglucins mit konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen wurde, wobei das Tetramethyltrioxyfluoron resultierte, ergab zwar eine relativ sehr große Menge, doch entsprach dieselbe bei weitem nicht dem für die Oxydation der gesamten Substanz notwendigen Sauerstoffe.

Es schien uns nun wichtig, zu erfahren, ob sich das Tetramethyltetraoxyxanthen durch Oxydation wieder glatt in den Fluoronkörper überführen läßt, aus dem es durch Reduktion erhalten worden war. Die diesbezüglich angestellte Versuchsreihe zeigte, daß dies in alkalischer Lösung zwar teilweise gelingt, daß aber bei der Oxydation, welche in diesem Falle wohl nur durch den Luftsauerstoff erfolgen kann, auch andere Oxydationsprodukte entstehen. Die farblose Lösung des Tetramethyltetraoxyxanthens in Alkali wird nämlich an der Luft alsbald dunkelrot und kann nun durch Natriumamalgam nicht mehr vollständig reduziert werden, ein Zeichen, daß sich neben dem leicht reduzierbaren Tetramethyltrioxyfluoron auch andere nicht reduzierbare Oxydations- oder Spaltungsprodukte gebildet haben müssen. Wird dagegen das Tetramethyltetraoxyxanthen in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, so wird die anfangs ganz helle Lösung beim Erwärmen dunkelrot und es bildet sich glatt das Fluoron bei gleichzeitigem Auftreten von schwefeliger Säure. Bemerkenswert wäre noch, daß sich die Oxydation in diesem Falle etwas schwieriger zu vollziehen scheint als beim Böhm'schen Körper, indem stärkeres Erwärmen und längere Zeit erforderlich sind.

Der Umstand, daß die Reduktion des Tetramethyltrioxyfluorons zum Tetramethyltetraoxyxanthen führt, während umgekehrt dieses wieder unter Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure glatt in das Fluoron zurück verwandelt wird, weisen darauf hin, daß Oxydation und Reduktion in diesem Falle in analogem Sinne verlaufen müssen. Die Angriffspunkte für diese Reaktionen bieten die in Parastellung befindlichen Wasserstoffe, denen eine außerordentlich große Beweglichkeit zugeschrieben werden muß. Diese beiden Wasserstoffe treten bei der Oxydation mit einem dargebotenen Sauerstoff als Wasser leicht aus, indem sich die parachinoide Bindung bildet;

bei der Reduktion werden die beiden Atome aber wieder leicht an ihrem früheren Platze angelagert, wodurch natürlich, wie bereits erwähnt, die ursprüngliche Hydroxylgruppe restituiert werden muß.

Ähnliche interessante Beziehungen konnten auch zwischen dem Acetylprodukte des Tetramethyltetraoxyxanthens und dem aus dem Fluoron erhaltenen Acetylkörper nachgewiesen werden. Während nämlich das erstere, wie zu erwarten, ein Tetraacetylprodukt lieferte, entstand bei der Acetylierung des Fluorons nicht das Triacetylprodukt, sondern ein um die Bestandteile der Essigsäure reicherer Körper, was durch die Analysen in unzweifelhafter Weise dargetan wurde. Zur Erklärung dieser auffallenden Erscheinung mußte angenommen werden, daß entweder ein Triacetylprodukt entstanden ist, welches ähnlich wie der Fluoronkörper ein Molekül Säure zu binden vermag und daher der entstandenen Verbindung die Formel

Ac.O CH OAc
CH_3 I. CH_3 $+ CH_3COOH$
O OAc
CH_3 O CH_3

zugeschrieben werden, oder daß tatsächlich vier Acetylgruppen eingetreten sind, in welchem Falle ein Körper vorliegen mußte, der in Analogie zu dem von Möhlau und Kahl[1] bei der Acetylierung der Trioxyfluorondicarbonsäure erhaltenen Tetraacetylprodukt als Tetraacetylxanthydrol von der Formel

CHOH
Ac.O OAc
CH_3 II. CH_3
Ac.O OAc
CH_3 O CH_3

anzusehen wäre.

[1] Berl. Ber., XXXI, 266.

Die erste Formel wurde durch das negative Ergebnis des Versuches, durch Wasser die Essigsäure abzuspalten, von vornherein höchst unwahrscheinlich gemacht. Durch den Umstand aber, daß gezeigt werden konnte, daß das Tetramethyltetraacetyltetraoxyxanthen bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung in die aus dem Fluoron erhaltene Acetylverbindung übergeht, wurde die zweite der in Betracht gezogenen Konstitutionsformeln als die zutreffendere erkannt. Es ist demnach dieser Oxydationsvorgang nach dem Schema

Ac.O, CH_3, Ac.O, CH_3, CH_2, O, OAc, CH_3, O Ac, CH_3 $\xrightarrow{O}$ Ac.O, CH_3, Ac.O, CH_3, OH, CH, O, OAc, CH_3, OAc, CH_3

aufzufassen. Die Acetylierung des Fluorons erinnert dadurch an die von Herzig und Aigner[1] studierte Acetylierung des Aurins, indem auch in diesem Falle neben den zu erwartenden Acetylgruppen noch die Anlagerung eines Moleküls Essigsäure erfolgte. Für diesen Reaktionsverlauf scheint in unserem Falle die Anwesenheit des zweiten Phloroglucinrestes von Bedeutung zu sein, da Liebschütz und Wenzel[2] bei der Acetylierung des Dimethyloxyfluorons nur zu einem Monoacetylprodukte gelangten.

Das bei der Verseifung dieses Acetylproduktes zu erwartende Tetramethyltetraoxyxanthydrol konnte nicht isoliert werden, sondern wir gelangten stets in diesem Falle zum Fluoron zurück, was wohl darauf zurückzuführen sein dürfte, daß das intermediär entstehende Xanthydrolderivat unter dem Einflusse der Schwefelsäure ein Wassermolekül abspaltet, wodurch die Bildung des Fluorons nach folgender Reaktionsgleichung erklärlich wird:

---

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 500.

[2] Ebenda.

$$-H_2O =$$

Das Verhalten des vorliegenden Fluorons bei der Bromierung dagegen, welche hierauf in den Kreis unserer Untersuchung gezogen wurde, zeigte eine ganz ausnahmslose Übereinstimmung mit dem von Liebschütz und Wenzel nach dieser Richtung hin untersuchten Dimethyloxyfluoron, wodurch ebenfalls unsere Annahmen bezüglich der Konstitution dieser Körper eine weitere Stütze erhielten. Es treten in unserem Falle bei der Bromierung an Stelle der in den beiden Kernen vorhandenen drei Hydroxylwasserstoffe zunächst drei Bromatome durch Substitution ein, wobei sich die beiden Phloroglucinreste vollständig in die Ketoform umlagern müssen. Außerdem aber wird noch ein Molekül Brom an die der Addition sehr zugängliche Doppelbindung angelagert, so daß ein Pentabromprodukt von der Formel

I oder II

entstehen müßte, das aber wegen seiner Unbeständigkeit nicht isoliert, sondern sofort in den Monomethyläther durch Behandeln mit Methylalkohol übergeführt wurde. Während es irrelevant ist, an welcher Stelle des rechts stehenden Phloroglucinrestes das eine Bromatom substituierend eingetreten ist, erscheint die Addition der zwei Bromatome, deren eines weiterhin durch Methoxyl ersetzbar ist, vollkommen sichergestellt, da eine Addition von Brom an eine dem Phloroglucinrest angehörige Doppelbindung (II) schon aus dem Grunde ausgeschlossen ist, weil dann an einem Kohlenstoffatom das Brom

neben einem Sauerstoffatom gebunden wäre, während für die einzige, dem Mittelring allein angehörige Doppelbindung (I) nicht nur kein Hindernis für die Addition vorhanden ist, sondern auch die einzig mögliche Entstehung eines Äthers

$O.CH_3$
O O
CH
CH_3 CH_3
Br Br
O O
O
CH_3 $CH_3.Br$

auf bekannte Analogien zurückgeführt werden kann.

Es bildet also auch die Existenz und das Verhalten dieses Bromierungsproduktes, welches als der Tetramethyltetrabromtetraketooktohydroxanthydrolmonomethyläther anzusprechen ist, einen wichtigen Beleg für die von uns angenommene Konstitution des Tetramethyltrioxyfluorons und es muß daher im Zusammenhalt mit den früher beschriebenen Umwandlungen der Xanthene und deren Acetylprodukte als bewiesen gelten, daß die bei der Kondensation homologer Phloroglucine mit Orthooxyaldehyden entstehenden Kondensationsprodukte Fluorone sind.

II. Experimenteller Teil.

I. Darstellung des Tetramethyltrioxyfluorons.

A. Kondensation des Dimethylphloroglucins und seines Aldehyds mit konzentrierter Schwefelsäure.

6 *g* Dimethylphloroglucinaldehyd und 5 *g* Dimethylphloroglucin wurden in zirka 60 *g* Eisessig gelöst und zu der heißen Lösung 10 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt, worauf das Reaktionsgemisch durch zirka eine halbe Stunde im Ölbad auf 140 bis 150° erwärmt wurde. In den ersten Minuten bereits wird die Lösung tiefrot gefärbt und scheidet alsbald das durch die Kondensation entstandene Reaktionsprodukt aus. Das längere Erhitzen erwies sich zur vollständigen Durch-

führung der Kondensation als unbedingt notwendig, da andernfalls ein größerer Teil sich der Reaktion entzieht und erst nach längerem Stehen sich aus der Lauge in Form des Kondensationsproduktes abscheidet. Der nach dem Erkalten zu einem dicken Brei erstarrte, rot gefärbte Kolbeninhalt wurde abgesaugt und die so erhaltenen hellroten goldglänzenden Kristallnädelchen mit Eisessig gewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum analysiert. Die Verbrennung, welche wegen der in der Substanz enthaltenen Schwefelsäure in einem mit Bleichromat und Bleisuperoxyd beschickten Verbrennungsrohre vorgenommen werden mußte, ergab folgendes Resultat:

I. Es gaben 0·3370 *g* Substanz 0·6224 *g* CO_2 und 0·1357 *g* H_2O.

II. 0·241 *g* Substanz gaben bei der Schwefelsäurebestimmung 0·1365 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{16}O_5.H_2SO_4$
	I.	II.	
C	50·95	—	51·25
H	4·50	—	4·52
H_2SO_4	—	23·80	24·60

Durch diese Bestimmungen konnte festgestellt werden, daß ein Molekül des Tetramethyltrioxyfluorons mit einem Molekül Schwefelsäure verbunden ist, und es mußte daher der bei obiger Kondensation entstandenen Verbindung die Formel

OH CH OH
CH_3 CH_3
.H_2SO_4
OH
O
CH_3 O CH_3

zugeschrieben werden. Wird die Kondensation in der beschriebenen Weise vorgenommen, so gelingt es leicht, das Fluoron in einer Ausbeute von 90 bis 95 % der Theorie zu erhalten.

Die Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons bildet feine, rote, miteinander innig verfilzte, mikro-

skopische Kristallnädelchen von hohem Seiden- oder Metallglanz, die aber durch Einwirkung von Wasser alsbald zerstört werden, indem sie in die amorphe schwefelsäurefreie Verbindung übergehen. Gegen Alkohol dagegen erweist sich die Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons resistent und selbst bei längerer Einwirkung ruft derselbe keine Veränderung hervor.

Was die Löslichkeit dieses Körpers anlangt, so erwiesen sich die gebräuchlichen organischen Lösungsmittel durchwegs als unwirksam; dagegen wurde in der konzentrierten Schwefelsäure ein brauchbares Kristallisationsmittel gefunden, da diese den Körper beim Erwärmen leicht löst, um ihn beim Abkühlen in langen, prächtigrot bis violett schimmernden Nadeln abzuscheiden. Durch Fällen der Schwefelsäurelösung mit Eisessig werden ebenfalls gut ausgebildete Kristallnädelchen erhalten, während Wasser eine amorphe Fällung gibt.

Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper und verkohlt, so daß ein Schmelzpunkt nicht bestimmt werden kann.

B. Kondensation des Dimethylphloroglucins und seines Aldehyds mit konzentrierter Salzsäure.

In analoger Weise wie mit konzentrierter Schwefelsäure gelingt es auch, mit konzentrierter Salzsäure die Kondensation des Dimethylphloroglucins und seines Aldehyds herbeizuführen, wobei eine der Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons analog gebaute Salzsäureverbindung desselben entsteht. Dieselbe erweist sich auch in ihrem ganzen Verhalten der Schwefelsäureverbindung vollkommen ähnlich, indem sie ebenfalls in feinen, roten, schimmernden Nädelchen krystallisiert, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit auszeichnen. Die Reindarstellung dieses Körpers bot sehr große Schwierigkeiten, da einerseits bei der Kondensation sich stets ein Teil des Dimethylphloroglucinaldehyds mit dem Reaktionsprodukte ausschied, andrerseits aber bei der Behandlung mit Alkohol, welche zur Entfernung des Aldehyds nötig war, auch die Salzsäureverbindung teilweise zerstört wurde, da sie diesem gegenüber nicht so resistent ist wie die Schwefelsäureverbindung. Durch

andauerndes Kochen mit Alkohol ist es nämlich sogar möglich, die Salzsäure vollständig zu entfernen und so zum freien Tetramethyltrioxyfluoron von der Formel:

OH CH OH
CH_3 CH_3
OH
O
CH_3 O CH_3

zu gelangen.

Dasselbe ist in Alkohol und Eisessig sehr schwer, doch immerhin etwas löslich und wird aus ersterem in blutroten Kristallen erhalten. In größeren Nädelchen scheidet sich dieser Körper aus seiner Lösung in Resorcin aus, wobei die letzten Reste dieses Lösungsmittels am besten durch Waschen mit Äther entfernt werden können. Aus Essigsäure kristallisiert das Fluoron in dunkelroten Tafeln aus; durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit Eisessig in der Hitze werden schöne hellrote Nädelchen erhalten.

Beim Erhitzen verkohlt das Tetramethyltrioxyfluoron ebenso wie seine Schwefelsäure- und Salzsäureverbindung, ohne daß ein Schmelzpunkt konstatierbar wäre.

Die Analyse der aus Alkohol kristallisierten Substanz bestätigte die angenommene Formel.

0·2775 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6896 *g* CO_2 und 0·1321 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_5$
C	67·78	68·00
H	5·29	5·33

Auch bei der üblichen Darstellung des Dimethylphloroglucinaldehyds nach Gattermann aus Dimethylphloroglucin und Blausäure durch Einwirkung von Chlorwasserstoff entsteht häufig das Tetramethyltrioxyfluoron, indem sich das gebildete Aldehyd mit etwa vorhandenem überschüssigen Dimethylphloroglucin unter dem Einflusse des Salzsäuregases kondensiert.

C. Darstellung des Tetramethyltrioxyfluorons aus dem Methylenbisdimethylphloroglucin und konzentrierter Schwefelsäure.

Das von Böhm[1] durch Einwirkung von Formaldehyd auf eine alkoholische Dimethylphloroglucinlösung erhaltene Methylenbisdimethylphloroglucin von der Formel

OH CH_2 OH
CH_3 CH_3
OH OH
CH_3 OH OH CH_3

wurde mit konzentrierter Schwefelsäure durch $1^1/_2$ Stunden am Wasserbade digeriert. Die anfangs hellgelbe Lösung färbt sich dabei alsbald dunkelrot, wobei eine deutliche Entwicklung von schwefeliger Säure stattfindet. Nachdem diese aufgehört hat und der Geruch der schwefeligen Säure verschwunden ist, wird die noch heiße Lösung mit Eisessig bis zum Eintreten einer Fällung versetzt, worauf sich beim Erkalten die Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons in schönen Kristallnädelchen ausscheidet, welche nun entweder über Glaswolle oder Asbest respektive nach dem Verdünnen der konzentrierten Schwefelsäure mit einer größeren Menge Eisessig auf einem Büchnertrichter abgesaugt und sodann mit Eisessig bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschen werden. Auf diese Weise gelang es, diesen Körper vollkommen rein zu erhalten, was durch die vorgenommene Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigt wurde.

0·2247 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4276 *g* CO_2 sowie 0·0893 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_5 . H_2SO_4$
C..........	51·90	51·25
H	4·42	4·52

[1] Annalen, *318*, 306.

Außer durch diese Analyse konnte dieser Körper auch durch Darstellung einer Reihe von Derivaten, wie des Acetylproduktes, des Bromäthers, seines Reduktionsproduktes sowie des daraus entstehenden Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthens, welches den richtigen Schmelzpunkt von 268 bis 270° zeigte, mit dem durch Kondensation von Dimethylphloroglucin und seinem Aldehyd erhaltenen Fluoronkörper identifiziert werden.

II. Darstellung des Hexaacetylmethylenbisdimethylphloroglucins.

Zu diesem Zwecke wurde das Methylenbisdimethylphloroglucin mit Essigsäureanhydrid, in welchem es sich beim Kochen löst, durch $3^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht und hierauf die heiße Lösung in Wasser eingegossen. Es scheidet sich hiebei das Acetylprodukt zunächst als Öl ab, welches beim Umrühren nach einiger Zeit zu einem festen, gelbbraun gefärbten Körper erstarrt. Dieser wird zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids mit Sodalösung verrieben und hierauf mit Wasser gut ausgewaschen. Nach dem Abpressen auf einer Tonplatte wird nun das so erhaltene gelb gefärbte Rohprodukt umkristallisiert, für welchen Zweck sich Alkohol am besten bewährte, aus welchem das Acetylprodukt sich in schönen, rein weißen, blätterigen Kristallen abschied.

Dieser Körper ist leicht löslich in Eisessig, aus welchem er durch Wasser in schönen Kristallen gefällt wird, und in Aceton, aus welchem er sich beim Verdunsten desselben als klebrige gelbe Masse ausscheidet, die erst nach dem Abpressen auf der Tonplatte trocken und weiß wird. Als vollständig acetylierte Verbindung wird dieselbe von Alkali nicht gelöst. Der Schmelzpunkt des Hexaacetylmethylenbisdimethylphloroglucins wurde bei 232 bis 233° gefunden. Die mit dem aus Alkohol umkristallisierten Produkte vorgenommene Acetylbestimmung nach der Methode des Einen von uns ergab:

0·2414 *g* Substanz verbrauchten nach der Verseifung 24·5 cm^3 $^1/_{10}$ KOH-Lösung.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{29}H_{32}O_{12}$
Acetyl	43·70	45·00,

wodurch der Eintritt von sechs Acetylgruppen in das Methylenbisdimethylphloroglucin sichergestellt erscheint und demgemäß die vorliegende Verbindung der Formel

```
    CH3OCO                CH2              OCOCH3
   CH3                                           CH3
CH3OCO                                            OCOCH3
                  OCOCH3  CH3OCO
         CH3                              CH3
```

entsprechen muß.

Beim Verseifen dieses Acetylproduktes mit konzentrierter Schwefelsäure trat ebenso wie bei der Behandlung des Methylenbisdimethylphloroglucins eine bedeutende Entwicklung von schwefeliger Säure auf, und zwar waren bei der oben angeführten Acetylbestimmung 2 cm^3 einer $^1/_{10}$ Jodlösung zur Oxydation derselben notwendig. Gleichzeitig verwandelte sich das Acetylprodukt in einen roten Körper, der nach der Bestimmung mit Wasser aus dem Kolben gespült und nach dem Abfiltrieren der wässerigen Lösung mit Alkohol und dann mit Eisessig gekocht wurde, ohne daß aber etwas in Lösung ging. Es wurde daher das Produkt in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit Eisessig gefällt und so die für die Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons charakteristischen roten Nädelchen erhalten.

III. Reduktion des Tetramethyltrioxyfluorons zum Tetramethyltetraoxyxanthen.

Die Reduktion des Tetramethyltrioxyfluorons wurde in der Weise vorgenommen, daß das in Wasser suspendierte Produkt in einer Stöpselflasche mit Natriumamalgam gut durchgeschüttelt wurde. Dabei löst sich zunächst das Fluoron mit roter Farbe in dem durch Zersetzung des Amalgams entstandenen Alkali auf, worauf die Lösung sich unter dem Einflusse

des entwickelten Wasserstoffes allmählich aufhellt, um schließlich fast vollständig entfärbt zu werden. Diese alkalische Lösung, welche nun das Reduktionsprodukt enthält, ist aber außerordentlich oxydabel und wird bei Luftzutritt sofort wieder rot, weswegen beim Aufarbeiten derselben große Vorsicht geboten ist. Um eine möglichst rasche Abscheidung des Tetramethyltetraoxyxanthens zu erzielen, wurden verschiedene Wege zur Aufarbeitung der reduzierten Lösung eingeschlagen, von denen sich der folgende am besten bewährte. Es wird die alkalische Lösung möglichst rasch vom Quecksilber in eine mit Kohlensäure gefüllte Flasche filtriert und durch Einleiten eines Kohlensäurestroms gefällt, wobei das Reduktionsprodukt sich in rein weißem Zustande abscheidet. Jedoch gelang es trotz vielfacher Kautelen nicht, dasselbe in diesem Zustande zu isolieren, da es sich beim Absaugen stets oxydierte und so bestenfalls ein gelblich bis hellbraun gefärbtes Produkt gewonnen wurde. Es kann jedoch bei längerer Einwirkung der Luft auch geschehen, daß die Oxydation so weit geht, daß das Produkt ganz dunkelrot verfärbt wird, in welchem Zustand es durch Natriumamalgam nicht mehr vollständig reduziert werden kann und daher nur mit sehr schlechter Ausbeute daraus das Tetramethyltrioxyxanthen regenerierbar ist.

Eine andere Methode, das Reduktionsprodukt abzuscheiden, ist die, daß man die alkalische Lösung in eine mit schwefeliger Säure versetzte Salzsäure hineinfiltriert, wobei ebenfalls das Reduktionsprodukt zur Abscheidung gelangt. Die Versuche, das für die Substanz so gefährliche Absaugen zu umgehen und durch Ausäthern das ausgefällte Xanthen zu isolieren, bewährten sich nicht, da sich stets die Bildung sehr störender Emulsionen bemerkbar machte und auch beim Destillieren des Ätherauszuges Oxydationserscheinungen auftraten.

Zur Reinigung wurde das schwach verfärbte Rohprodukt in Alkohol oder Aceton in der Hitze gelöst und die so erhaltene Lösung im Kohlensäurestrom erkalten gelassen, wobei sich das Tetramethyltetraoxyxanthen in weißen, zu Drusen vereinigten Nädelchen ausscheidet. Auch beim Fällen der Acetonlösung mit Wasser kann es gut kristallisiert und nur wenig verfärbt erhalten werden. Die vorgenommene Analyse ergab:

0·2023 *g* Substanz gaben 0·4997 *g* CO_2 und 0·1092 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_5$
C	67·40	67·56
H	6·00	5·96

und konnte so die Formel dieser Verbindung

OH CH₂ OH
CH₃ CH₃
HO OH
O
CH₃ CH₃

sichergestellt werden.

Das Tetramethyltetraoxyxanthen ist in trockenem Zustande verhältnismäßig wenig oxydabel und hält sich an der Luft bei Ausschluß von Feuchtigkeit ziemlich unverändert. Beim raschen Erhitzen kann der Schmelzpunkt scharf bei 320 bis 324° beobachtet werden. Am besten wird die Schmelzpunktsbestimmung im zugeschmolzenen Röhrchen in einem aus Kalium- und Natriumnitrat bestehenden Bade vorgenommen, da die Substanz bei zu langsamem Erhitzen sich zersetzt, bevor die Schmelztemperatur erreicht ist.

Als Lösungsmittel bewährten sich besonders Alkohol und Aceton, welche beim Verdünnen mit Wasser das Tetramethyltetraoxyxanthen in kleinen Kristallen ausscheiden. Auch in Äther ist dasselbe löslich. Eisenchlorid ruft in verdünnter Lösung eine dunkelrote Färbung hervor. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz zunächst mit hellgelber Farbe auf, die jedoch beim Erwärmen nach und nach dunkler und schließlich tiefrot wird, wobei gleichzeitig schwefelige Säure entweicht; durch Fällen mit Eisessig wird aus dieser Schwefelsäurelösung die Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons in prächtigen Nadeln erhalten und konnte sowohl durch Darstellung ihres Acetylproduktes, welches scharf bei 256 bis 259° schmolz, sowie des Bromäthers, der ebenfalls den richtigen Schmelzpunkt bei 156° zeigte, identifiziert

werden. Erwähnenswert ist, daß sich diese Umwandlung nicht so leicht vollzieht wie beim Methylenbisdimethylphloroglucin und daß mehrstündiges Erhitzen im Wasserbad erforderlich ist, falls man es nicht vorzieht, nach Zusatz von etwas Eisessig die Schwefelsäurelösung stärker zu erhitzen, wobei die Reaktion rasch erfolgt.

IV. Darstellung des Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthens.

Die Acetylierung des Tetramethyltetraoxyxanthens wurde in der üblichen Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat vorgenommen. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser scheidet sich das Acetylprodukt als gelber Körper aus, der nach dem Absaugen und Waschen mit Sodalösung zur weiteren Reinigung aus Aceton umkristallisiert wurde, wobei er sich zunächst in gelben Nadeln ausschied, die jedoch nach häufigerem Umkristallisieren rein weiß erhalten werden konnten.

Das Acetylprodukt ist in Aceton und Benzol löslich und kann aus diesen Lösungsmitteln kristallisiert erhalten werden. Unlöslich dagegen ist es in Wasser. Es kristallisiert in feinen Nädelchen, die, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, eine fluoreszierende Lösung geben. Im Luftbad erhitzt, schmilzt das Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthen bei 268 bis 270°. Daß diesem Körper tatsächlich die Formel

CH_3OCO CH_2 $OCOCH_3$
CH_3 CH_3
CH_3OCO O $OCOCH_3$
CH_3 CH_3

zukommt, wurde durch die Analyse desselben bestätigt, die folgendes Resultat ergab:

I. 0·2578 *g* Substanz verbrauchten nach der Verseifung mit konzentrierter H_2SO_4 22·1 *cm*³ $^1/_{10}$ KOH.
II. 0·2482 *g* Substanz gaben 0·5772 *g* CO_2 und 0·1228 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{25}H_{26}O_9$	
	I	II	I	II
C	—	63·56	—	63·83
H	—	5·50	—	5·53
Acetyl	36·82	—	36·80	—

V. Oxydation des Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthens zum Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthydrol.

1 *g* des oben beschriebenen Acetylproduktes wurde in Eisessig in der Hitze gelöst und die berechnete Menge von 5·7 cm^3 einer Chromsäurelösung, die 5 *g* in 100 cm^3 Wasser enthielt, hinzugefügt und das Oxydationsgemisch aufgekocht. Dabei tritt als Zeichen der stattfindenden Reaktion ein Umschlag der Farbe in Grün ein und beim Fällen der essigsauren Lösung mit Wasser wurde ein gelber Körper erhalten, welcher nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Aceton den konstanten Schmelzpunkt von 255 bis 256° zeigte.

Durch Einwirkung von Oxydationsmitteln war nun zu erwarten, daß die Methylengruppe des Xanthenringes verändert wird; jedoch war dabei sowohl an die Bildung eines Xanthon- als auch an die eines Xanthydrolderivates zu denken. Die mit dem Körper vorgenommenen Analysen ergaben:

I. 0·1632 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3705 *g* CO_2 und 0·0766 *g* H_2O.

II. 0·2796 *g* Substanz brauchten bei der Acetylbestimmung 22·7 cm^3 $^1/_{10}$ KOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{25}H_{26}O_{10}$		Berechnet für $C_{25}H_{24}O_{10}$	
	I	II	I	II	I	II
C	61·92	—	61·86	—	61·98	—
H	5·22	—	5·15	—	4·95	—
Acetyl	—	34·90	—	35·45	—	35·54

Die so gewonnenen Resultate ließen jedoch keinen sicheren Schluß auf das Vorhandensein des einen oder anderen Körpers zu. Dennoch aber sind wir in der Lage, denselben als das Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthydrol von der Formel

```
                         OH
                          |
   CH3OCO                 CH            OCOCH3
     CH3                                   CH3
CH3OCO                    O                OCOCH3
           CH3                      CH3
```

zu bezeichnen, da dasselbe wie nachfolgend beschrieben wird, auch durch Acetylierung des Tetramethyltrioxyfluorons entsteht, in welches er beim Verseifen wieder glatt übergeführt werden kann.

VI. Acetylierung des Tetramethyltrioxyfluorons zum Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthydrol.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde 1 *g* Tetramethyltrioxyfluoron in Essigsäureanhydrid suspendiert und aufgekocht und dann in kleinen Partien in eine kochende Lösung von 2 *g* Natriumacetat in 20 *g* Essigsäureanhydrid eingetragen, wobei zunächst sofortige Lösung und rasche Aufhellung derselben eintritt, während die späteren Anteile nur träge reagieren, weswegen nach dem vollständigen Eintragen des Tetramethyltrioxyfluorons noch einige Zeit das Reaktionsgemisch gekocht wurde. Hierauf wird es in kaltes Wasser eingegossen und zur Zersetzung des Anhydrids längere Zeit stehen gelassen. Nach dem Absaugen des ausgeschiedenen gelb gefärbten Acetylproduktes wurde es mit Wasser bis zum Verschwinden der Säurereaktion gewaschen und sodann aus Essigäther umkristallisiert. Beim allmählichen Erkalten desselben scheidet es sich in gelben Kristallen aus, die beim langsamen Erhitzen bei 200 bis 210° sich verfärben und bei zirka 230° sich vollständig zersetzt haben, ohne daß ein Schmelzpunkt konstatierbar wäre. Beim raschen Erhitzen im Luftbade dagegen kann ein scharfer Schmelzpunkt bei 256 bis 259° beobachtet werden. Dieser Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln

löslich, scheidet sich jedoch beim Verdunsten derselben meist in amorphem Zustand aus, kann aber aus Alkohol, besonders jedoch aus Essigäther gut kristallisiert erhalten werden.

Die Analysen der bei 256 bis 259° konstant schmelzenden Substanz ergaben:

I. 0·2740 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·6230 *g* CO_2 und 0·1285 *g* H_2O.

II. 0·2209 *g* Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung 18·6 *cm*³ $^1/_{10}$ KOH.

III. 0·1841 *g* Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung 15·2 *cm*³ $^1/_{10}$ KOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	$C_{23}H_{22}O_8$	$C_{25}H_{26}O_{10}$
C	62·01	—	—	64·79	61·85
H	5·21	—	—	5·16	5·15
Acetyl	—	36·33	35·53	30·28	35·45

Aus diesen Analysenzahlen geht hervor, daß nicht das erwartete Triacetylprodukt, sondern ein um die Bestandteile des Essigsäuremoleküls reicherer Körper entstanden ist. Die naheliegendste Annahme für die Konstitution dieses Produktes war wohl die, daß analog der Salzsäure- und Schwefelsäureverbindung des Fluorons selbst hier eine Essigsäureverbindung seines Acetylderivates vorliege. Ist dies der Fall, dann müßte sich der eine Essigsäurerest anders verhalten als die drei übrigen und es wurde daher zunächst versucht, das Acetylprodukt mit kaltem Wasser auszuwaschen. Dabei wurde keine Essigsäure abgespalten. Bei energischerer Behandlung durch Destillation des Produktes mit Wasser im Acetylbestimmungsapparate wurde aber, wie folgende Zahlen zeigen, selbst mehr Essigsäure abgespalten, als zwei Acetylgruppen entspricht.

0·1921 *g* Substanz verbrauchten 8·3 *cm*³ $^1/_{10}$ normale KOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{26}O_{10}$	
		1 Acetyl	2 Acetyl
Acetyl	18·74	8·86	17·72

War nun durch diesen Versuch schon das Vorhandensein einer einfachen Essigsäureverbindung ausgeschlossen, so wies uns der Schmelzpunkt unseres Körpers auf das vorbeschriebene Oxydationsprodukt des Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthens hin, welches als das Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthydrol erkannt worden war.

Vergleichende Versuche mit beiden Körpern ließen keinen Zweifel darüber, daß diese vollkommen identisch sind und in beiden Fällen demgemäß ein Xanthydrolderivat entstanden ist. Übrigens findet die Bildung dieses Körpers bei der Acetylierung des Tetramethyltrioxyfluorons Analogien in der von Möhlau und Kahl[1] beschriebenen Aeetylierung der Trioxyfluorondicarbonsäure sowie in dem von Herzig und Aigner[2] studierten Acetylaurin. Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht auch der Umstand, daß unser Acetylprodukt beim Verseifen leicht vier Moleküle Essigsäure und ein Molekül Wasser abspaltet und so glatt wieder in das Fluoron übergeführt wird.

Bemerkenswert scheint es auch, daß bei der Reduktion der Eisessiglösung des Acetylproduktes mittels Zinkstaub vollständige Entfärbung der ursprünglich gelben Lösung erfolgt und sich beim Verdünnen mit Wasser ein weißer Körper abscheidet, welcher wohl als das Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthen zu betrachten ist, obwohl es mangels genügenden Materiales uns nicht möglich war, den konstanten Schmelzpunkt desselben zu erreichen.

VII. Darstellung des Tetramethyltetrabromtetraketooktohydroxanthydrolmonomethyläthers.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde 1 *g* Tetramethyltrioxyfluoron unter Methylalkohol fein zerrieben und unter fortwährendem Umrühren 0·75 cm^3 Brom hinzugegeben. Das Brom wird rasch aufgenommen, indem das Fluoron tief braunrot wird, alsbald jedoch sich aufhellt und in Lösung geht. In kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des gebildeten Brom-

[1] Berl. Ber., XXXI, 266.

[2] Monatshefte für Chemie, *21*, 500.

äthers, wobei die ganze Lösung zu einem Brei kleiner Kriställchen erstarrt. Das durch Absaugen von der Lauge befreite Produkt ist hellgelb gefärbt und kann nun aus Essigäther umkristallisiert werden, der es in Form von nur ganz schwach gelb gefärbten Kristallen ausscheidet, die nach neuerlichem Umkristallisieren aus Eisessig bei 155 bis 160° unter Zersetzung schmelzen.

Der Körper kristallisiert in größeren Kristallen, welche anfangs fast weiß sind, aber unter dem Einflusse der Luft sowohl als auch des Lichtes bald rot werden. Er ist schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol, welch letzterer sich daher besonders zum Nachwaschen eignet, löslich dagegen in Essigäther, leichter in Benzol sowie in Eisessig, aus welchem er sich in schönen glänzenden Kristallen ausscheidet; von Aceton wird er nur schwer gelöst. Am besten eignen sich als Kristallisationsmittel Essigäther sowie Eisessig.

Die Analysen der vorliegenden Verbindung ergaben:

I. 0·2614 *g* Substanz gaben bei der Methoxybestimmung nach Zeisel 0·0924 *g* AgJ.

II. 0·2423 *g* Substanz gaben bei der Brombestimmung 0·2793 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{16}O_6Br_4$
	I	II	
CH_3	4·65	—	4·78
Br	—	49·07	49·41

Dadurch wurde der Körper als der Tetrabromtetramethyltetraketooktohydroxanthydrolmonomethyläther von der Formel

OCH₃ | CO, CH, CO; CH₃, Br, Br, CH₃, Br; CO, O, CO; CH₃, Br CH₃

sichergestellt.

Es sei noch erwähnt, daß in der Essigätherlauge, aus welcher dieser Körper erhalten wurde, sich nach einiger Zeit

auch dunkelrote Nädelchen abscheiden, die nach dem Ergebnis der vorgenommenen Brombestimmung als ein Monobromprodukt angesprochen werden müssen. Die Analyse ergab:

0·1768 *g* Substanz lieferten bei der Brombestimmung 0·0969 *g* AgBr.

In 100 Teilen·

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{15}O_5Br$
Br.........	23·32	21·10

Es wurde beobachtet, daß dieses Nebenprodukt bei der Bromierung der Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons in reichlicherem Maße entsteht, als aus dem säurefreien Fluoron.

Vorliegender Bromäther konnte in gleicher Weise aus den auf verschiedenen Wegen erhaltenen Tetramethyltrioxyfluoronen dargestellt werden und leistete so hervorragende Dienste für deren Identifizierung.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIII. BAND. V. HEFT.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Über einige Phtalylderivate der α-Aminopropionsäure

von

Rudolf Andreasch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1904.)

Es sollte durch Versuche festgestellt werden, ob sich in das Molekül der α-Aminopropionsäure oder des Alanins Halogene oder der Sulfonsäurerest einführen ließe, um so vielleicht zu cystinähnlichen Körpern oder zu der jüngst von E. Friedmann[1] dargestellten Cystinsäure zu gelangen. Da aber das Alanin mit seiner intakten Aminogruppe als solches wenig geeignet schien, wurden die Versuche mit einem in der Aminogruppe substituierten Alanin ausgeführt und zu diesem Zwecke die im folgenden beschriebenen Verbindungen dargestellt.

Phtalyl-α-Aminopropionsäureäthylester

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}N.\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H\underset{\underset{\displaystyle COOC_2H_5.}{|}}{}$$

Diese Verbindung wird leicht durch Einwirkung von Phtalimidkalium auf α-Brompropionsäureäthylester erhalten.

Zur Darstellung erhitzt man äquimolekulare Mengen beider Körper am Rückflußkühler im Ölbad auf 140°. Bei Verwendung von etwa je 50 *g* des Ausgangsmaterials ist die

[1] Hofmeister, Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie, *2*, 433 bis 434.

Einwirkung nach 5 bis 6 Stunden vollendet. Zur Entfernung des gebildeten Bromkaliums schüttelt man das Einwirkungsprodukt mit Wasser, wobei dasselbe alsbald zu einer krümlich kristallinischen Masse erstarrt; man saugt ab und behandelt das über Schwefelsäure vollkommen getrocknete Rohprodukt mit Schwefelkohlenstoff, der die Hauptmenge auflöst unter Rücklassung eines sandigen, kristallinischen Pulvers (etwa 5 *g*), welches nichts anderes als unreines Phtalimid ist.

Die Schwefelkohlenstofflösung wird zum größten Teil abdestilliert und der Rückstand in einer bedeckten Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen, wodurch die neue Verbindung in großen, tafelförmigen Kristallen, die meist noch etwas gelblich gefärbt sind, anschießt. Man bringt die Masse auf Tonplatten und kristallisiert unter Zuhilfenahme von Tierkohle aus Schwefelkohlenstoff oder auch aus heißem Alkohol um.

Die Substanz bildet oft mehrere quadratzentimetergroße Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff) oder auch derbe Nadeln (aus Alkohol), ist auch in Benzol, Äther, Eisessig besonders in der Wärme leicht löslich, etwas weniger leicht in Petroläther, unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 65°.

Die untenstehende Analyse weist aus, daß der gesuchte Ester vorlag, der nach der Gleichung

$$C_6H_4(CO)_2NK + Br.CH\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix} =$$

$$= KBr + C_6H_4(CO)_2.N.\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

entstanden ist.

Analyse.

I. 0·2779 *g* im Vakuum getrockneter Substanz gaben, im Murmann'schen Schiffchen[1] verbrannt, 0·6417 *g* CO_2 und 0·135 *g* H_2O, entsprechend 0·175 *g* Kohlenstoff und 0·0151 *g* Wasserstoff.

[1] Für so leicht schmelzbare Verbindungen wie die vorliegende, hat sich mir die Verwendung des Murmann'schen Schiffchens bestens bewährt; vergl. Zeitschrift für analyt. Chemie, *36*, 380.

II. 0·2536 *g* im Vakuum getrockneter Substanz lieferten 13·2 *cm*[3] trockenen Stickstoff bei 16° C. und 728·8 *mm* Druck, entsprechend 0·01471 *g* Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{13}O_4N$		Gefunden	
			I.	II.
C_{13}	153·83	62·97	62·98	—
H_{13}	13·00	5·22	5·43	—
O_4	63·52	26·01	—	—
N	13·93	5·70	—	5·80
Mol.	244·28	100·00		

Verschiedene Versuche, diesen Ester durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstoff- oder Chloroformlösung im Sonnenlicht oder bei höherer Temperatur zu bromieren, gelangen vorläufig nicht, mindestens konnten faßbare Einwirkungsprodukte nicht erhalten werden.

Ebensowenig Erfolg hatte die Einwirkung von Chlorsulfonsäure. Als äquimolekulare Mengen beider Körper am Wasserbad erwärmt wurden, löste sich der Ester unter starker Gasentwicklung zu einer honiggelben Masse auf; nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurde in Wasser gegossen, wodurch eine ölige, rasch kristallinisch erstarrende Abscheidung erfolgte, die nach wiederholtem Umkristallisieren sich als Phtalsäure auswies. Das wässerige Filtrat wurde zur Isolierung einer eventuell entstandenen Sulfonsäure mit Baryumcarbonat neutralisiert, das ausgeschiedene Sulfat abfiltriert und das baryumhältige Filtrat eingeengt. Dabei schied sich ein Barytsalz in Krusten und Häuten aus, welches aber schwefelfrei war und sich als ein Barytsalz der Phtalsäure erwies, von der komplizierten Zusammensetzung, wie sie von Th. Hermann[1] für das unter solchen Umständen entstehende Barytsalz der Phtalsäure angegeben wird.

[1] Annal. Chem. Pharm., 171, 78.

Analyse.

0·2265 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1578 *g* Ba SO_4, entsprechend 0·09287 *g* Baryum.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $5C_8H_4O_4Ba+C_8H_6O_4$	Gefunden
Ba	41·07	41·00

Durch Umsetzung mit Kupfersulfat und Einengen wurde das Kupfersalz der Phtalsäure in blauen Krusten und Körnern erhalten.

Analyse.

0·1963 *g* Substanz gaben, im Schiffchen verbrannt, 0·2816 *g* Kohlensäure, 0·0438 *g* Wasser und 0·063 *g* Kupferoxyd, entsprechend 0·07657 *g* Kohlenstoff, 0·00489 *g* Wasserstoff und 0·0503 *g* Kupfer.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_8H_4CuO_4+H_2O$	Gefunden
C	39·08	39·01
H	2·46	2·49
Cu	25·88	25·64

Es wird also der Ester durch die Chlorsulfonsäure in Alanin und Phtalsäure gespalten; ersteres schien vollständig zersetzt zu werden, denn es konnten außer Ammoniak keine Umsetzungsprodukte nachgewiesen werden.

Wird der Phtalylalaninester im Rohre mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° erhitzt, so wird er in Phtalsäure, welche zum größten Teil auskristallisiert, und in Alanin (nebst Alkohol) gespalten; das Alanin wurde aus dem Einwirkungsprodukt als Kupfersalz abgeschieden.

Analyse.

I. 0·1946 *g* der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0·0648 *g* Kupferoxyd, entsprechend 0·05178 *g* Kupfer.

II. 0·2415 *g* Substanz gaben 0·080 *g* Kupferoxyd, entsprechend 0·0639 *g* Kupfer.

In 100 Teilen:

	Formel $C_3H_6\frac{Cu}{2}O_2N$ verlangt	Gefunden I.	Gefunden II.
Cu	26·52	26·61	26·46

Phtalyl-α-Aminopropionsäurephenylester.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle N.\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\large COOC_6H_5.}{|}}{CH}}$$

Von der Annahme ausgehend, daß sich der Phenylester zur Substitution besser eignen würde, wurde auch diese Verbindung aus dem untenstehend beschriebenen Phtalylalanin dargestellt.

Man erhitzt 10 *g* Phtalylalanin mit 4·4 *g* Phenol (ein Molekül) und 8 *g* Phosphoroxychlorid am Wasserbade, zuletzt kurze Zeit vorsichtig über freier Flamme, gießt das gelblich gefärbte, dickflüssige Einwirkungsprodukt in Wasser und wäscht einige Zeit damit. Nach einigem Stehen ist die abgeschiedene harzartige Masse kristallinisch geworden und wird nun aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Man erhält feine, weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 99° C.

Analyse.

I. 0·3003 *g* im Vakuum getrockneter Substanz gaben 0·7598 *g* Kohlensäure und 0·1199 *g* Wasser, entsprechend 0·20721 *g* Kohlenstoff und 0·01341 *g* Wasserstoff.

II. 0·469 *g* Substanz gaben 20·8 cm^3 trockenen Stickstoff bei 17° C. und 725·5 *mm* Druck, entsprechend 0·023 *g* Stickstoff.

III. 0·228 *g* im Vakuum getrockneter Substanz gaben 0·5765 *g* Kohlensäure und 0·0949 *g* Wasser, entsprechend 0·15723 *g* Kohlenstoff und 0·0106 *g* Wasserstoff.

In 100 Teilen:

	Formel $C_{17}H_{13}O_4N$ verlangt	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C........	69·12	69·00	—	68·96
H........	4·44	4·47	—	4·65
N........	4·76	—	4·91	—

Der Phenylester ist in Äther, Benzol, Eisessig und heißem Alkohol sehr leicht löslich und wird auch von kaltem Alkohol in reichlicher Menge aufgenommen; wird diese Lösung mit Wasser versetzt, so entsteht eine weiße Trübung, die sich nach kurzem in feine Nädelchen verwandelt. Petroläther löst den Körper auch in der Siedehitze fast gar nicht auf.

Phtalyl-α-Aminopropionsäure, Phtalylalanin.

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N.CH(CH_3)COOH.$$

Diesen Körper erhält man leicht und in vorzüglicher Ausbeute nach dem von Drechsel[1] respektive Reese[2] für das Phtalylglycin angewandte Verfahren.

Man erhitzt 18*g* Alanin mit der äquivalenten Menge (30*g*) Phtalsäureanhydrid durch einige Stunden im Ölbad auf 160° bis 170°, bis die Gasentwicklung, welche von entweichendem Wasserdampfe herrührt, nachgelassen hat. Im Halse des Rundkolbens hat sich gewöhnlich eine kleine Menge wegsublimierten Phtalsäureanhydrids angesetzt. Man gießt zum Schlusse das honiggelbe, dickliche Einwirkungsprodukt in Wasser und kocht die abgeschiedene, pflasterartige Masse wiederholt mit Wasser aus. Beim Erkalten der filtrierten Auszüge scheidet sich die Verbindung in mehreren zentimeterlangen, lebhaft

[1] Journal für prakt. Chemie [2] 27, 418.
[2] Annal. Chem. Pharm. 242, 1.

glänzenden, mitunter zu lockern Büscheln vereinigten Nadeln aus; durch Umkristallisieren aus siedendem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle wird der Körper vollkommen weiß und rein erhalten.

Analyse.

I. 0·270 *g* Substanz, im Vakuum getrocknet, gaben 0·5949 *g* Kohlensäure und 0·1012 *g* Wasser, entsprechend 0·16227 *g* Kohlenstoff und 0·01132 *g* Wasserstoff.

II. 0·475 *g* Substanz lieferten 27·6 cm^3 trockenen Stickstoff bei 17° C. und 732·2 *mm* Druck, entsprechend 0·03087 *g* Stickstoff.

III. 0·315 *g* Substanz gaben 0·6949 *g* Kohlensäure und 0·1219 *g* Wasser, entsprechend 0·18951 *g* Kohlenstoff und 0·0136 *g* Wasserstoff.

In 100 Teilen:

	Formel $C_{11}H_9O_4N$ verlangt		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C_{11}	131·01	60·25	60·10	—	60·16
H_9	9·00	4·14	4·19	—	4·32
O_4	63·52	29·20	—	—	—
N	13·93	6·41	—	6·50	—
Mol.	217·46	100·00			

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode unter Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel ergab:

0·5425 *g* Substanz in 21·18 *g* Eisessig ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·45° C.

	Berechnet für $C_{11}H_9O_4N$	Gefunden
Molekulargewicht	217·5	222

Es hat sich also das Phtalsäureanhydrid mit dem Alanin gemäß dem Schema:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}O + H_2N.\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle COOH}{CH}} = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}N.\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle COOH}{CH}}$$

zum Phtalylalanin oder zur Phtalyl-α-Aminopropionsäure umgesetzt.

Die neue Verbindung löst sich außer in siedendem Wasser sehr leicht in Alkohol, Aceton, Äther, etwas weniger leicht in kaltem Eisessig und fast gar nicht in Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt bei 164° C.

2-Carboxylbenzoyl-α-Aminopropionsäure.

$$COOH.C_6H_4.CO.NH.\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle COOH.}{CH}}$$

Diese Substanz, welche man auch als Phtaloylalanin bezeichnen kann, wurde zuerst durch Verseifung des Phtalylalaninäthylesters darzustellen versucht.

Wird der Ester kurze Zeit mit überschüssigem Barytwasser unter Zusatz von etwas Alkohol, um die Löslichkeit des Esters zu erhöhen, gekocht, der Barytüberschuß durch Kohlendioxyd entfernt und das Filtrat eingeengt, so scheidet sich, besonders beim Reiben mit einem Glasstab, ein pulverförmiges, kristallinisches Barytsalz ab, welches durch Umkristallisieren aus siedendem Wasser in glänzenden, zu Krusten vereinigten Schüppchen erhalten wird.

Die neutral reagierende Lösung des Barytsalzes gibt mit Silbernitrat einen gelblichweißen, flockigen Niederschlag, der am Lichte bald violett und später schwarz wird.

Das Barytsalz enthält Kristallwasser, das schon beim Liegen an der Luft teilweise entweicht, weshalb auch die Kristallwasserbestimmungen keine genaue Übereinstimmung zeigen.

Die Analyse weist aus, daß das Barytsalz des Phtaloylalanins vorlag; es wurde also beim Kochen mit Barythydrat

der Ester nicht nur verseift, sondern auch der Phtalimidring unter Wasseraufnahme aufgespalten.

Analyse.

I. 0·2867 *g* Substanz verloren bei 120° 0·045 *g* Wasser und gaben 0·1515 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·08916 *g* Baryum.

II. 0·3084 *g* Substanz verloren 0·0489 *g* Wasser und gaben 0·1615 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·095 *g* Baryum.

III. 0·3374 *g* Substanz verloren 0·0535 *g* Wasser und gaben 0·1783 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·1049 *g* Baryum.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_9BaO_5N+4H_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Ba	30·91	31·10	30·82	31·09
H_2O	16·19	16·01	15·86	15·86

Die Versuche, aus dem phtaloylaminopropionsauren Baryum durch Zersetzen mit der berechneten Menge Schwefelsäure zur freien Säure zu gelangen, schlugen fehl, indem sich letztere bereits beim Einengen auf dem Wasserbad in Phtalsäure und Alanin spaltete.

Leichter gelangt man zur Phtaloylaminopropionsäure, wenn man vom Phtalylalanin ausgeht und dieses durch Erwärmen mit Kalilauge zunächst in das Kalisalz der gewünschten Säure verwandelt, aus welchem sich die freie Säure durch Zusatz von Salzsäure zur Abscheidung bringen läßt.

Man löst einige Gramm Phtalylalanin in der 2 Molekülen genau entsprechenden Menge Kalilauge auf, erhitzt zum Sieden und fällt die neutral gewordene Lösung nach dem Abkühlen mit starker Salzsäure, wobei nach Verlauf von einigen Stunden der größte Teil der Phtaloylaminopropionsäure auskristallisiert, sofern man nicht in zu verdünnter Lösung gearbeitet hat.

Die Säure bildet weiße Kristallkrusten, welche sich mit der nötigen Vorsicht auch aus warmem Wasser umkristallisieren lassen; längeres Erwärmen muß vermieden werden,

weil sonst Zerfall in die Komponenten eintritt; übrigens wurde auch eine Rückverwandlung in Phenylalanin wahrgenommen, besonders wenn die Proben längere Zeit in höherer Temperatur getrocknet wurden.

I. 0·232 *g* im Vakuum getrockneter Substanz gaben 0·4423 *g* Kohlensaure und 0·104 *g* Wasser, entsprechend 0·1206 *g* Kohlenstoff und 0·01163 *g* Wasserstoff.

II. 0·211 *g* Substanz lieferten 10·5 *cm*³ Stickstoff bei 15° C. und 724 *mm* Druck, entsprechend 0·01186 *g* Stickstoff.

III. 0·2251 *g* Substanz verloren 0·0172 *g* Kristallwasser bei 90°.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_5N+H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C	51·74	52·00	—	—
H	5·13	5·01	—	—
N	5·50	—	5·62	—
H_2O	17·60	—	—	7·64

Die Säure ist in Alkohol, Äther, Eisessig besonders in der Wärme leicht löslich, Petroläther nimmt sie auch in der Wärme nicht auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 129° C.

Es wurde auch die Einwirkung von α-β-Dibrompropionsäureäthylester auf Phtalimidkalium versucht, in der Hoffnung, daß sich die Reaktion nach folgender Gleichung vollziehen würde:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NK + \begin{matrix}CH_2.Br\\|\\Br.CH\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} = $$

$$= KBr + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle N.\begin{matrix}CH_2.Br\\|\\CH.\\|\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

Als aber beide Körper in äquimolekularen Mengen für sich oder in Gegenwart von Alkohol erhitzt wurden, konnte

neben Bromkalium als kristallinisches Umsetzungsprodukt nur Phtalimid erhalten werden, während die Mutterlaugen, die einen äußerst stechenden, zu Tränen reizenden Geruch aufwiesen, nach Abdestillieren des Alkohols ein öliges Liquidum übergehen ließen, welches nach einiger Zeit zu einer durchsichtigen, äußerst dickflüssigen Masse erstarrte. Dieser Körper war bromhaltig, aber stickstofffrei und dürfte ein Kondensationsprodukt eines Bromakrylsäureesters sein, wozu auch der Bromgehalt annähernd stimmte.

Analyse.

0·3134 *g* Substanz gaben nach Carius 0·324 *g* AgBr, entsprechend 0·13789 *g* Brom.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_5H_7BrO_2$	Gefunden
Br	44·67	44·00

Es wirkt also das Phtalimidkalium auf den Dibrompropionsäureester anscheinend wie ein Alkali ein, indem es unter Rückbildung von Phtalimid Bromwasserstoff entzieht und Bromakrylsäureester bildet.

Über das *p*-Tolyltaurin

von

Ing. chem. **Hans Wolfbauer.**

Aus dem Laboratorium von Prof. Andreasch in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1904.)

In der Aminogruppe substituierte Taurine wurden zuerst von Dittrich[1] aus Chloräthansulfonsäure und Aminen, später auch in derselben Weise von James[2] und Leymann[3] dargestellt.

Ein anderer Weg zur Darstellung von substituierten Taurinen wurde von Andreasch[4] angegeben, der nachwies, daß das von Will[5] dargestellte Diphenylhydrosulfhydantoin bei der Oxydation mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure in das Anhydrid der Diphenyltaurocarbaminsäure übergeht, aus welchem leicht Phenyltaurin durch Spaltung mit Barythydrat erhalten werden konnte. In ähnlicher Weise werden auch andere Thiazoline zu Taurinderivaten oxydiert, wie die Versuche von Gabriel,[6] Pinkus,[7] Bookman[8] und Anderen ergeben haben. Es sollte nun versucht werden, ob sich obige Reaktionen nicht auch in der Tolylreihe verwirklichen lassen.

---

1 Jounal für prakt. Chemie [2], *18*, 63.

2 Ibid. [2], *31*, 414.

3 Ber. der Deutschen chem. Ges., *18*, 871.

4 Monatshefte für Chemie, *4*, 131.

5 Ber. der Deutschen chem. Ges., *14*, 1490.

6 Ibid. *29*, 2611.

7 Ibid. *26*, 1079.

8 Ibid. *28*, 3117.

Oxydation des *p*-Tolylimino-*p*-tolylcarbaminthioäthylens; Anhydrid der Di-*p*-Tolyltaurocarbaminsäure.

Als Ausgangspunkt wurde das von Will[1] aus symmetrischem Di-*p*-Tolylthioharnstoff durch Erhitzen mit Äthylenbromid dargestellte Tolyliminotolylcarbaminthioäthylen benützt und genau nach den Angaben von Andreasch (l. c.) verfahren.

Je 5 *g* der freien Base wurden in 50 cm^3 eines Gemisches aus gleichen Teilen rauchender Salzsäure und Wasser gelöst und in die Lösung die drei Atomen Sauerstoff entsprechende Menge feingepulverten Kaliumchlorats (2·17 *g*) in kleinen Anteilen eingetragen, wobei die Temperatur durch Erwärmen respektive Einstellen in kaltes Wasser zwischen 40 und 50° C. gehalten wurde. Nach kurzem schied sich das Oxydationsprodukt in Gestalt einer pflasterartigen oder harzigen, sich an die Wände des Kölbchens hängenden Masse aus. Nach beendeter Oxydation wurde mit Wasser verdünnt; nach einigem Stehen wurde die zähe Masse hell und kristallinisch und bröckelte sich von den Gefäßwänden ab.

Nachdem die Mutterlaugen durch Absaugen entfernt waren, kristallisierte man das Rohprodukt mehrere Male aus siedendem Alkohol um.

Es bildete danach atlasglänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 204° C., welche in Wasser unlöslich waren, sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol, ferner in Eisessig, sehr wenig aber in Äther lösten.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung bewies, zusammengehalten mit der weiter unten beschriebenen Spaltung, daß das gesuchte Anhydrid der Ditolyltaurocarbaminsäure vorlag, welches nach der Gleichung:

```
 N.C7H7                        N.C7H7—SO2
//                            /        |
C——S——CH2  +3O  =  CO          CH2
\       |                      \        |
 N.C7H7—CH2                     N.C7H7—CH2
```

entstanden war.

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *14*, 1492.

Analyse:

0·2037 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen im offenen Rohr und Überschichten der Substanz mit einem Gemisch von Bleichromat und Kaliumbichromat 0·4618 *g* Kohlensäure und 0·1017 *g* Wasser, entsprechend 0·12593 *g* Kohlenstoff und 0·01137 *g* Wasserstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_8N_2S$	Gefunden
C	61·77	61·82
H	5·49	5·58

Spaltung des Ditolyltaurocarbaminsäureanhydrids; *p*-Tolyltaurin.

Zur Spaltung wurde das Anhydrid mit einem Überschuß von Barythydrat innig verrieben, der Brei in einen Kolben gespült und die Flüssigkeit unter Durchleiten von Wasserdampf zum Kochen erhitzt. Wie erwartet wurde, entwichen mit den Wasserdämpfen nicht unbeträchtliche Mengen von *p*-Toluidin, während sich gleichzeitig im Kolben Baryumcarbonat abschied.

Das aus dem Destillat abgeschiedene *p*-Toluidin konnte durch seinen Schmelzpunkt (45°) sowie durch Überführung in das in feinen gelben Schüppchen kristallisierende Platindoppelsalz identifiziert werden.

Analyse:

0·3007 *g* Substanz hinterließen beim Glühen 0·094 *g* Platin.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $[C_7H_9N_2]_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt........	31·22	31·25

Aus der Einwirkungsflüssigkeit wurde der Barytüberschuß durch Kohlendioxyd entfernt, worauf das Filtrat beim Einengen leicht lösliche Kristalle eines Barytsalzes ergab, welche nach dem Behandeln mit Tierkohle und Umkristallisieren kleine silberglänzende Blättchen darstellten, die in Alkohol unlöslich waren.

Eine Barytbestimmung ergab für das Barytsalz des Tolyltaurins stimmende Zahlen.

Analyse:

0·2198 *g* Substanz gaben beim Fällen mit Schwefelsäure 0·0906 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·05332 *g* Baryum.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_9H_{12}O_3NS)_2Ba$	Gefunden
Ba	24·29	24·26

Zur Darstellung des freien Taurins wurde das Barytsalz mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, vom abgeschiedenen Baryumsulfat abfiltriert und das Filtrat eingeengt.

Es wurden so nach dem Umkristallisieren dünne Blättchen oder kleine Täfelchen erhalten, die allerdings nicht ganz weiß waren, sondern einen schwach grünlichgelben Stich hatten. Der Körper reagierte stark sauer, zersetzte Carbonate unter Kohlendioxydentwicklung, war in Wasser, Alkohol und Eisessig sehr leicht, wenig dagegen in Äther löslich und schmolz bei 254° C. unter Zersetzung.

Die Analyse ergab für das *p*-Tolyltaurin stimmende Werte.

Analyse:

I. 0·2226 *g* Substanz gaben 0·4094 *g* Kohlensäure und 0·1211 *g* Wasser, entsprechend 0·11164 *g* Kohlenstoff und 0·01354 *g* Wasserstoff.

II. 0·2022 *g* Substanz gaben 11·6 cm^3 trockenen Stickstoff bei 18° C. und 732·6 *mm* Druck, entsprechend 0·01317 *g* Stickstoff.

III. 0·2018 *g* Substanz gaben beim Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat 0·2213 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·03022 *g* Schwefel.

In 100 Teilen:

		Berechnet für $C_9H_{13}NSO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C_9	= 107·19	50·19	50·15	—	—
H_{13}	= 13·00	6·08	6·08	—	—
N	= 13·93	6·52	—	6·51	—
S	= 31·83	14·62	—	—	14·97
O_3	= 47·64	22·29	—	—	—
Mol. Gew.	= 213·59	100·00			

Zur Feststellung der Molekulargröße wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode ausgeführt.

0·4562 *g* Substanz bewirkten beim Auflösen in 14·11 *g* Wasser eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·27° C.

	Berechnet für $C_9H_{13}O_3NS$	Gefunden
Molekulargewicht	213·59	221·5

Es zerfällt mithin analog den bei der Diphenyltaurocarbaminsäure gemachten Erfahrungen auch die Ditolyltaurocarbaminsäure respektive deren Anhydrid unter der hydrolytischen Wirkung des Barythydrates nach der Gleichung:

$$CO\begin{cases} NH.C_7H_7 \\ N.C_7H_7.CH_2.CH_2.SO_3H \end{cases} + H_2O =$$

$$= \begin{matrix} CH_2.NH.C_7H_7 \\ | \\ CH_2.SO_3H \end{matrix} + C_7H_7.NH_2 + CO_2$$

in *p*-Tolyltaurin, Kohlendioxyd und *p*-Toluidin.

Auch aus den Mutterlaugen, welche von der Oxydation des Tolyliminotolylcarbaminthioäthylens herrührten, konnten nach der Fällung mit Bleiacetat, Entfernen des gelösten Bleis durch Schwefelwasserstoff und Einengen nicht unbeträchtliche Mengen von Tolyltaurin dargestellt werden.

Die Versuche wurden auch mit dem *o*-Toluidin durchgeführt, doch scheinen die hier gebildeten Körper ölig zu sein und nicht zu kristallisieren, so daß mangels der genügenden Reinheit von einer Analyse und weiteren Verfolgung des Gegenstandes abgesehen wurde.

Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amide der Malonsäure und ihrer Homologen

(I. Abhandlung, II. Teil)

von

Dr. **Florian Ratz.**

Aus dem Institute für medizinische Chemie der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1904.)

Wie im ersten Teil dieser Abhandlung [1] erwähnt wurde, gaben einige das Nitromalonamid betreffende Beobachtungen Anlaß, diesen Körper, der (unabhängig von Richemann und Orton) von Prof. K. B. Hofmann schon anfangs der Neunzigerjahre aufgefunden wurde, einem näheren Studium zu unterziehen. Obwohl die Untersuchung, welche auch auf die in den Amidogruppen alkylierten Verbindungen ausgedehnt wurde, noch nicht abgeschlossen ist, habe ich mit ihrer Veröffentlichung begonnen; ihre Vollendung dürfte noch einige Zeit in Anspruch nehmen und ich möchte mir das zu Beginn der Arbeit von anderer Seite noch nicht betretene Gebiet reservieren.

Es ist zwar noch nicht gelungen, auf synthetischem Wege die Konstitution des Nitromalonamids sicherzustellen (vergl. p. 345 ff.[2]), eine Reihe analytischer Reaktionen macht es aber doch wahrscheinlich, daß sich das Einwirkungsprodukt der rauchenden Salpetersäure auf Malonamid aus diesem durch Ersatz eines der Methylenwasserstoffe durch die Nitrogruppe ableitet, wobei es

[1] Monatshefte für Chemie. Bd. 25, p. 55.

[2] Diese Seitenzahlen beziehen sich auf die sovielte Seite dieser Abhandlung.

unentschieden bleibt, ob primär der Isonitrosokörper und aus ihm sekundär der Nitrokörper oder ob letzterer direkt entsteht. Die durch sukzessive Abspaltung der $CONH_2$-Gruppen gelungene Zurückführung auf Derivate des Nitromethans, sowie das Verhalten bei der Bromierung wäre mit der Auffassung, daß ein Nitro- beziehungsweise Isonitrokörper vorliegt, wohl vereinbar; doch nötigt die Unsicherheit der Konstitution des ersten Abbauproduktes, das später als Nitroacetamid angesprochen wird, noch zu einer gewissen Reserve.

Es war bisher möglich, das Nitromalonamid in dreifacher Weise zu spalten, wodurch zum Teil Argumente für die vorläufig angenommene Konstitution erbracht wurden.

a) Durch Kochen seiner wässerigen Lösung tritt vorwiegend Umwandlung in das entsprechende Isonitrosoderivat (Isonitrosomalonamid) ein (l. c. p. 12, 20), eine Umsetzung, welche bisher ganz vereinzelt dasteht. Setzt man die Anwesenheit einer Nitrogruppe voraus, so ist diese Reaktion nicht recht verständlich, sie läßt sich aber durch Annahme einer Isonitrogruppe befriedigend erklären.

$$(CONH_2)_2.C{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}{-}OH \rightarrow (CONH_2)_2.C{=}NOH + O$$

Die Bestimmung der Leitfähigkeit des Nitromalonamids ist noch ausständig; sie soll gemeinschaftlich mit einer Reihe in dieser Richtung zu untersuchender Derivate ausgeführt werden. Für den vorliegenden Fall ist es aber überdies irrelevant, ob der freie Nitrokörper schon in wässeriger Lösung isomerisiert ist; es ließ sich nämlich nachweisen, daß beim Kochen der Lösung des Nitromalonamids die Bildung seines Ammoniumsalzes stattfindet und diese wäre ja, falls überhaupt ein Nitrokörper vorliegt, schon mit einer partiellen Isomerisierung verbunden. Die Vermutung, daß durch Zusatz von Ammoniak die Bildung des Isonitrosomalonamids wesentlich befördert würde, bestätigte sich zwar nicht, doch kann dies ebensowohl darin begründet sein, daß der für die Entstehung des Isonitrosoderivates nötige reduzierende Körper nicht in größerer Menge oder nicht entsprechend schnell gebildet wird. Einen Reduktions-

prozeß können wir ja nach den einschlägigen Untersuchungen von Hantzsch und Bamberger, welchen die Reduktion einiger Nitrokörper zu Oximen bereits gelungen ist, voraussetzen. In unserem Falle dürfte es wohl ein sekundäres Reduktionsprodukt sein — etwa Ameisensäure, deren Bildung durch partiellen Zerfall nicht reduzierten Nitromalonamids naheliegend wäre — welches diese reduzierende Wirkung ausüben würde. Besonderen Versuchen ist die Ermittlung geeigneter Reduktionsmethoden vorbehalten, die dann die Umwandlung in das Isonitrosoderivat ebenso glatt ermöglichen sollen, wie Permanganat in saurer Lösung die Rückbildung zum Nitrokörper gestattet (l. c. p. 59).[1]

Auch auf indirektem Wege dürfte übrigens die Überführung zum Isonitrosomalonamid gelingen. Wie in Übereinstimmung mit Richemann und Orton gefunden wurde, gelingt es nämlich weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, den Nitrokörper durch Einwirkung von Jodalkyl auf sein Sibersalz zu alkylieren; es wird vielmehr der ursprüngliche Nitrokörper wieder in Freiheit gesetzt (l. c. p. 5), was gewiß nur als sekundärer Vorgang gedeutet werden kann. Nef[2] hat nun für den Alkylierungsprozeß des Dinitroäthansilbers nachgewiesen, daß durch intramolekulare Oxydation aus dem primär gebildeten Alkyläther Äthyl-Nitrolsäure neben Acetaldehyd entsteht, die sekundär aus überschüssigem Silbersalze Dinitroäthan abspaltet. Analog wäre für den vorliegenden Fall zu erwarten, daß der primär gebildete, aus dem Isonitrokörper abgeleitete Ester durch innere Oxydation in Formaldehyd und Isonitrosomalonamid zerfällt, welch letzteres dann Nitromalonamid

---

[1] Es sei schon hier bemerkt, daß das Dimethylnitromalonamid, über welches im dritten Teil dieser Abhandlung berichtet werden wird, durch Wasser gleichfalls die Umwandlung in ein Isonitrosoderivat erfährt. Da unter den Einwirkungsprodukten aber auch Dimethylmesoxamid aufgefunden wurde, das mit Hydroxylamin glatt in den gleichen Isonitrosokörper überführt werden konnte, so ist zu berücksichtigen, daß die obige Umwandlung in das Isonitrosoderivat möglicherweise gar kein primärer Vorgang ist, sondern eine sekundäre Reaktion zwischen den primären Spaltungsprodukten: Mesoxamid und Hydroxylamin, die unter den gegebenen Bedingungen allerdings nicht isolierbar wären.

[2] Liebig's Annalen der Chemie *280*, 286.



in Freiheit setzt. Dem ersteren Vorgang, der durch die Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3.\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}}=\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{N}}.O.CHHCH_3 \rightarrow CH_3.\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}}=NOH+CH_3CHO \end{array}$$

ausgedrückt ist, entspricht der vorliegende:

$$(CONH_2)_2C=\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{N}}-OCH_3 \rightarrow (CONH_2)_2C=NOH+CH_2O$$

Ich werde diesen Gegenstand, der auch in anderer Hinsicht von Interesse ist, noch näher verfolgen und meine darauf bezüglichen Versuche gelegentlich der Besprechung des in den Amidogruppen alkylierten Produktes, das sich bei der Alkylierung anscheinend nicht analog verhält, berichten.

b) Mit konzentrierter Salzsäure zerfällt Nitromalonamid leicht und glatt in Hydroxylamin, Ameisensäure, Ammoniak und Kohlensäure. Da Hydroxylamin und Ameisensäure jene Produkte sind, welche (wie schon von Viktor Meyer gefunden wurde), aus Nitromethan bei dessen hydrolytischer Spaltung unter dem Einfluß konzentrierter Salzsäure geliefert werden, so scheint auch diese Spaltung zu Gunsten der bisherigen Konstitutionsauffassung des Nitromalonamides zu sprechen. Im besonderen sei auf die folgenden Ausführungen verwiesen.

c) Während die Einwirkung konzentrierter Salzsäure relativ rasch zum vollständigen Zerfall des Nitromalonamides führt, gelingt es durch Alkalien bloß eine der angenommenen $CONH_2$-Gruppen, und zwar ziemlich glatt abzuspalten. Man erhält neben Cyansäure ein Spaltungsderivat, das man unter Zugrundelegung der für das Nitromalonamid geläufigen Konstitutionsformel als das bisher unbekannte Nitroacetamid $CONH_2.CH_2NO_2$ anzusprechen geneigt wäre. Ob ihm wirklich diese Konstitution zukommt, mit der einige seiner Reaktionen im Einklang stünden, ist noch fraglich, da die darauf bezüglichen, derzeit nicht abgeschlossenen Untersuchungen bisher noch kein definitives Ergebnis geliefert haben. Bezüglich seiner näheren

Eigenschaften (Spaltung mit Alkalien und Säuren, Einführung von Brom, Alkylierung und Reduktion) und der sich daraus für seine Konstitution ergebenden Schlüsse sei auf den speziellen Teil verwiesen.

Besondere Bedeutung gewinnt dieser Körper noch durch seine Beziehung zur Fulminursäure, welche nach den Arbeiten von Steiner,[1] sowie von Nef[2] als Cyanderivat des entdeckten Nitroacetamids aufzufassen ist, deren Synthese aber bisher noch aussteht. Ich hoffe in kurzem über positive Resultate meiner darauf bezüglichen synthetischen Versuche berichten zu können.

I. Reaktionen des Nitromalonamids.

1. Spaltung des Nitromalonamids durch konzentrierte Salzsäure.

Gegen Einwirkung verdünnter Säuren ist Nitromalonamid relativ beständig; beim Erhitzen mit denselben tritt allmählich Verseifung der Amidogruppen ein und im ganzen werden 2 Atome Stickstoff als Ammoniak eliminiert (Abt. I, 1. Teil, p. 6). Rücksichtlich seiner vermuteten Verwandtschaft mit Nitromethan war es auch von Interesse, zu ermitteln, wie sich das Nitromalonamid gegen konzentrierte Säuren verhält.

Erwärmt man das Nitromalonamid mit konzentrierter Salzsäure im Wasserbade (1 *g* mit 5 cm^3 HCl 1·15), so tritt unter starker Gasentwicklung im Verlaufe von ungefähr einer Stunde vollständige Lösung des Nitromalonamids ein. Um die Natur des sich entwickelnden Gases kennen zu lernen, wurde die Reaktion auch im geschlossenen Rohr bei 100° vorgenommen und das beim Öffnen des Rohres unter starkem Drucke austretende Gas aufgefangen. Es erwies sich als Kohlensäure. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, im Dampfstrome destilliert und die Destillate partienweise aufgefangen. Dieselben waren von Salzsäure so gut wie frei, reagierten aber stark sauer, reduzierten energisch Silbernitrat und Quecksilberchlorid und ergaben nach Neutralisation mit Natronlauge

[1] Berl. Ber. IX. 784.

[2] Lieb. Ann. *280*, 328.

und Eindampfen einen aus ameisensaurem Natrium bestehenden Rückstand. Die Ameisensäure wurde, abgesehen von ihrem Reduktionsvermögen gegenüber Silber- und Quecksilbersalzen, durch die Reaktion mit neutralem Eisenchlorid, Quecksilberoxydulnitrat und durch die Kohlenoxydreaktion unzweifelhaft identifiziert.

Der Destillationsrückstand wurde abgedampft und der von organischer Substanz nahezu frei befundene Trockenrückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der hiebei unlöslich gebliebene Anteil erwies sich als Chlorammonium; aus der alkoholischen Lösung schied sich nach starkem Einengen salzsaures Hydroxylamin, mit etwas Chlorammonium vermengt, ab. Das Hydroxylamin wurde durch sein Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung, sowie nach der von Viktor Meyer[1] angegebenen Methode als Benzophenoxim identifiziert, indem ein Teil der blätterigen Kristalle mit der dreifachen Menge Benzophenon und etwas Alkohol im geschlossenen Rohre durch 4 Stunden auf 100° erhitzt, der Rohrinhalt mit Wasser verdünnt, mit Kalilauge stark alkalisch gemacht, von unzersetztem Benzophenon abgesaugt und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert wurde. Die hiebei erhaltene Fällung zeigte nach dem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 142° und erwies sich dadurch sowie nach seinen Löslichkeitseigenschaften als Benzophenoxim.

Die Spaltung wurde auch quantitativ verfolgt. Die Menge des gebildeten Hydroxylamins wurde nach der Methode von Schwarz durch Titration eines aliquoten Teils mit Jodlösung bestimmt und hiebei 22·88% statt 22·47% gefunden. Die durch Destillation im Dampfstrome isolierte Ameisensäure betrug 26·3% des Ausgangsmaterials (berechnet 31·3% für ein Molekül CH_2O_2) und die bei der Zersetzung entwickelte Kohlensäure wurde in genäherter Bestimmung zu 53·2% gefunden (berechnet 59·9% für 2 Moleküle CO_2).

Die Spaltung verläuft somit nahezu quantitativ nach der Gleichung

---

[1] Berl. Ber., *23*, 3528.

$$\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CHNO_2 + 3\,H_2O = 2\,CO_2 + 2\,NH_3 + H_2CO_2 + NH_2OH \\ | \\ CONH_2. \end{array}$$

Nach derselben könnte man vermuten, daß zunächst nach Abspaltung zweier Moleküle Kohlensäure Nitromethan gebildet werde, welches dann die bekannte hydrolytische Zersetzung in Ameisensäure und Hydroxylamin erfahren würde. Der rasche und glatte Zerfall in diese Produkte, der sowohl dem Nitromalonamid als dessen erstem durch Einwirkung von Alkalien erhaltenen Abbauderivate (p. 349) eigen ist, macht aber die intermediäre Bildung von Nitromethan (das übrigens als solches nie nachgewiesen ward) nicht sehr wahrscheinlich. Es sei in dieser Hinsicht auf die Erörterungen p. 365 hingewiesen, welche sich auf die Spaltung des erwähnten Abbauproduktes beziehen und die auch auf das Nitromalonamid selbst anwendbar sind.

2. Einwirkung von Brom auf Nitromalonamid.

Gibt man zu Nitromalonamid, das in Wasser aufgeschlämmt ist, Bromwasser, so tritt unter Lösung des Nitromalonamids sehr rasch Absorption des Broms, und zwar so lange ein, bis auf ein Molekül Nitromalonamid gerade 2 Atome Brom zugesetzt sind. Fährt man mit dem Zusatze von Brom fort, so wird dies auch bei längerem Stehen nicht mehr aufgenommen. Läßt man die bromierte Lösung im Vakuum freiwillig über Schwefelsäure und Kalk auf etwa ein Drittel des Volums eindunsten, so scheiden sich große farblose Nadeln ab. Beim völligen Verdunsten der Mutterlauge tritt selbst im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung unter Bromabspaltung und Rückbildung von Nitromalonamid ein.

In besserer Ausbeute und auf weniger umständliche Weise erhält man den Körper, wenn man dem mit Wasser zu Brei angerührten Nitromalonamid in einem Stöpselglase etwas mehr als die berechnete Menge Brom zusetzt, unter wiederholtem kräftigen Schütteln einige Zeit stehen läßt, dann scharf absaugt und die abgepreßte Masse aus nicht zu wenigem heißen, konzentrierten Alkohol umkristallisiert.

Dieser Körper erweist sich in Aceton und Methylalkohol sehr leicht löslich, schwieriger in kaltem Wasser und Äthylalkohol, noch schwieriger in Benzol, Chloroform und Äther und unlöslich in Ligroin. Aus heißem Wasser und Alkohol kristallisiert er in meist sternförmig gruppierten, weißen Nadeln; aus siedendem Benzol in äußerst feinen, verfilzten Nädelchen. Er schmilzt glatt und ohne Zersetzung bei 131 bis 132°; bei wiederholtem Umkristallisieren ändert sich der Schmelzpunkt nicht.

In seiner Zusammensetzung entspricht der Körper einem Monobromsubstitutionsprodukte des Nitromalonamids. Im Vakuum bleibt er gewichtskonstant, und es ergeben:

0·2167 *g* mit Kalk geglüht, 0·1789 *g* AgBr.

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4O_4N_3Br$
Br.........	35·19	35·36

Dieses Bromderivat erwies sich als sehr labile Verbindung. Man kann es zwar bei sehr schnellem Arbeiten und nicht zu konzentrierten Lösungen aus siedendem Wasser umkristallisieren; kocht man aber durch einige Minuten, so tritt tieferer Zerfall ein und mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich bromiertes Nitromethan. Der gleiche Zerfall wird auch durch Alkalien in konzentrierter Lösung bewirkt.

Dem Körper können nach seiner zu vermutenden Konstitution

$$\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CBrNO_2 \\ | \\ CONH_2 \end{array}$$

saure Eigenschaften nicht zukommen. Sein Verhalten scheint aber damit in Widerspruch zu stehen. Verreibt man ihn nämlich mit Wasser und setzt sehr verdünnte Alkalien zu, so tritt rasch Lösung ein und aus der wässerigen Lösung wird durch Silbernitrat ein weißes Salz gefällt, während die nicht alkalisierte wässerige Lösung keine Fällung gibt. Der Vorgang sieht auf das täuschendste einer Salzbildung gleich. Durch die

nachstehenden Versuche wurde jedoch ermittelt, daß dieselbe kein primärer Vorgang, sondern die Folge einer eigentümlichen Spaltung des Körpers ist.

a) Es wurde ein Molekül des Bromderivates in Wasser gelöst, mit einem halben Molekül verdünnten Ammoniaks und darauf mit ungefähr $1^3/_4$ Molekülen Silbernitrat versetzt. Es begann sich sofort ein feiner weißer Niederschlag abzuscheiden, der nach 90 Minuten langem Stehen abgesaugt und gewaschen wurde. Das Filtrat schied bei längerem Stehen noch weiter geringe Mengen eines weißen kristallinischen Pulvers ab. Die im Vakuum gewichtskonstante Substanz *a* wurde analysiert.

b) Es wurde ein Molekül Bromderivat in wässeriger Lösung mit $^9/_{10}$ Molekülen verdünnter Kalilauge versetzt, mit einem Molekül Silbernitrat gefällt, der Niederschlag nach 15 Minuten abgesaugt, gewaschen und die im Vakuum bis zu konstantem Gewicht getrocknete Substanz *b* analysiert.

Von der Substanz *a* lieferten:

0·2370 *g*: 0·2354 *g* AgBr.

0·1975 *g* bei 16·6° und 728·9 *mm*: 22·35: cm^3 N.

Von der Substanz *b* lieferten:

0·2138 *g*: 0·2107 *g* AgBr.

0·2022 *g* bei 15·45° und 729·8 *mm*: 23·15 cm^3 N.

	Gefunden	
	Substanz *a*	Substanz *b*
Ag	57·06	56·61
N	12·63	12·87

Obwohl somit unter verschiedenen Bedingungen Salze von nahezu gleicher Zusammensetzung erhalten wurden, schien deren Einheitlichkeit doch zweifelhaft, da sich aus den Mittelzahlen der Analysen als einfachstes Verhältnis von $\frac{Ag}{N}$ gleich $\frac{4}{7}$ berechnet. Die Elementaranalyse, welche mit Substanz *b* ausgeführt wurde, führte gleichfalls auf sehr komplexe Formeln.

Es ergaben von der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz:

0·2121 *g* 0·0847 *g* CO_2 und 0·01297 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $Ag_4C_7H_5O_9N_7$
C	10·89	11·01
H	0·68	0·66
N	12·87	12·88
Ag	56·61	56·58

Aus den Analysenzahlen berechnet sich zwar das Verhältnis von $\frac{C}{N}$ genau wie $\frac{1}{1}$ und die aus dem einfachsten Formelausdruck berechneten Prozentzahlen stimmen sehr gut mit den gefundenen überein. Und doch ist die Bildung einer so komplexen Verbindung immerhin sehr unwahrscheinlich. Auch deutet der Umstand, daß sich ein Teil der Silberverbindung in verdünnter Salpetersäure leicht, der andere unter schwacher Gasentwicklung schwierig löst, sowie die Auffindung einer silberärmeren Fällung auf ein Gemenge hin. Bei fraktionierter Fällung einer größeren Menge mit Silbernitrat wurde nämlich in einer der späteren Fraktionen ein Salz mit bloß 45·76% Ag erhalten.

Es konnte mit einiger Sicherheit die isolierte Silberverbindung als ein Gemenge der Silbersalze von Cyansäure und Nitromalonamid nachgewiesen werden. Bei Zerlegung mit etwas weniger als der theoretischen Menge Salzsäure wurde stets nur Nitromalonamid isoliert, und zwar bei den Fraktionen mit niederem Silbergehalt mehr als bei denen mit höherem. Da das Kohlenstoff-Stickstoffverhältnis beim Nitromalonamid ebenso wie bei dem Gemenge $\frac{1}{1}$ ist, so darf mit einiger Wahrscheinlichkeit auch für den zweiten Bestandteil das gleiche Verhältnis vermutet werden. Seine Isolierung durch Zerlegung des Silbersalzes gelang jedoch niemals. Diese Tatsache im Verein mit der bei der Lösung in verdünnter Salpetersäure gemachten Beobachtung, daß sich ein Teil leicht, der

andere schwierig löst, läßt die Anwesenheit von cyansaurem Silber vermuten, und in der Tat stimmen die gefundenen Analysenzahlen nahezu auf ein Gemenge der Silbersalze von 3 Molekülen Nitromalonamid und 5 Molekülen Cyansäure; auch eine andere Beobachtung spricht noch für die Bildung von Cyansäure.

Das Auftreten von Nitromalonamid neben Cyansäure bei der Spaltung des Bromderivates kann nur durch eine sekundäre Reaktion erklärt werden, es wäre denn, daß dem letzteren ein höheres Molekulargewicht zukäme. Es wurden deshalb in mehreren Lösungsmitteln Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt, die mit einiger Wahrscheinlichkeit für die einfache Formel $C_3H_4O_4N_3Br$ sprechen. Die kryoskopische Bestimmung in Eisessig ergab den normalen Wert, die Siedemethode in Äther und Alkohol ergab etwas zu hohe Werte, die aber doch dem einfachen Molekulargewicht näher liegen als dem doppelten.

Bestimmung in Eisessig:

0·56prozentige Lösung,[1] Depression 0·108°,
Molekulargewicht 202
1·85prozentige Lösung, Depression 0·309°,
Molekulargewicht 233

Mittel . . . 217·5

Bestimmung in Äther:

0·977 prozentige Lösung, Siedepunktserhöhung 0·071°,
Molekulargewicht 280

Bestimmung in absolutem Alkohol:

5·15prozentige Lösung, Siedepunktserhöhung 0·227°,
Molekulargewicht etwa[2] 290
» » berechnet . . 226

Bei der Bestimmung in ätherischer Lösung wurde die Substanz in geringem Überschusse zugesetzt und die in Lösung gegangene Menge in einem aliquoten Teile bestimmt.

---

[1] Die Prozentangaben beziehen sich stets auf 100 Teile Lösungsmittel.
[2] Vgl. die folgenden Ausführungen.

Die durch die obigen Versuche nachgewiesene Spaltung, welche das Bromderivat erleidet, konnte in befriedigender Weise durch sein Verhalten in alkoholischer Lösung aufgeklärt werden. Der Körper läßt sich aus siedendem Alkohol zwar ohne Zersetzung umkristallisieren und man kann die absolut alkoholische Lösung auch einige Zeit kochen, ohne daß sich eine Zersetzung bemerkbar machte. In Gegenwart gewisser Stoffe (wie freie Alkalien, Natriumacetat) tritt aber selbst bei sehr geringen Mengen der letzteren eine Spaltung ein, die sich bei der Molekulargewichtsbestimmung durch eine relativ rasche Erhöhung des Siedepunktes verrät.

Die folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse zweier darauf bezüglicher Versuche. Im Falle *A* wurde die Erhöhung an einer 5·154prozentigen, absolut alkoholischen Lösung ohne Zusatz beobachtet. Im Falle *B* wurden einer 4·87prozentigen Lösung, nachdem durch 2 Minuten langes Kochen der Körper vollständig in Lösung gegangen war, 3 Moleküle Natriumacetat auf 100 Moleküle Bromderivat zugesetzt. Die Siedepunktserhöhungen sind in beiden Fällen in Molekulargewichte umgerechnet.

A.

Siededauer in Minuten	Berechnetes Molekulargewicht
4	283
5	280
6	277
7	270
12	264
14	263
konstant	

B.

Siededauer nach Zugabe des Na Ac	Berechnetes Molekulargewicht
2	215
4	202
6	188
8	181
12	170
16	165
32	156
konstant	

Es ist bemerkenswert, daß im Falle *A* nach 24 Minuten langem Sieden auf Zusatz von Natriumacetat keine nennenswerte Siedepunktserhöhung eintrat. Es deutet dies darauf hin,

daß schon durch anhaltendes Kochen der reinen alkoholischen Lösung an sich irgendwelche Veränderungen bewirkt werden. Aus diesem Grunde dürfen wir auch das aus der konstant bleibenden Siedepunktserhöhung sich berechnende Molekulargewicht von 263 nicht dem ursprünglichen Körper zuteilen, vielmehr scheint demselben, wie man aus dem ungefähren Verlaufe bei Versuch *A* entnehmen kann, etwa 290 zu entsprechen, somit annäherungsweise die bei Anwendung von Äther gefundene Zahl.

In Gegenwart des katalytisch wirkenden Natriumacetats ergibt sich als schließliches Molekulargewicht 156 (Versuch *B*). In einem anderen Versuche wurde 159 gefunden. Es entspricht dies ziemlich genau einer Dissoziation zweier Moleküle von 226 in 3 Moleküle.

In Übereinstimmung damit stehen die bei der Isolierung der Spaltungsprodukte gemachten Wahrnehmungen. Erhitzt man die alkoholische Lösung des Bromderivates im geschlossenen Rohr für sich durch etwa eine halbe Stunde oder mit einer Spur Natriumacetat oder Alkali einige Minuten, so scheiden sich beim Erkalten die schwerlöslichen kristallinischen Blättchen des Nitromalonamids ab. Die Menge desselben entspricht ungefähr einem Molekül, bezogen auf 2 Moleküle Bromderivat. Als zweites Spaltungsprodukt wurde das p. 367 beschriebene Dibromsubstitutionsprodukt des Nitroacetamids isoliert, das bei nicht zu langem Erhitzen gleichfalls in einer der theoretischen angenäherten Menge erhalten wird. Endlich wurde noch ein drittes Produkt aufgefunden, das nach seinen Löslichkeitseigenschaften und seinem Schmelzpunkte von 186° aller Wahrscheinlichkeit nach mit Allophansäureester identisch ist. Die erhaltenen Mengen waren zu einer Analyse leider unzureichend.

Das Auftreten dieser Produkte ist nur verständlich, wenn wir annehmen, daß zunächst ein Molekül des Bromderivates unter Bildung von Cyansäure zerfällt (I) und daß das intermediär entstandene Monobromnitroacetamid (siehe p. 370) sich mit einem zweiten Molekül des Bromderivates zu Nitromalonamid und Dibromnitroacetamid umsetzt (II). Bei der zuerst beschriebenen Spaltung in wässeriger Lösung wird die gebildete

Cyansäure als Silbersalz gemeinschaftlich mit dem des Nitromalonamids ausgefällt, während bei der Spaltung in alkoholischer Lösung sich die Cyansäure, insoweit sie nicht sofort zerfällt, mit dem Alkohol unter Bildung von Allophansäureester (III), möglicherweise auch von Urethan umsetzt.

I. $$\begin{matrix} CONH_2 \\ CONH_2 \end{matrix}\!\!>\!CBrNO_2 = \begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CHBrNO_2 \end{matrix} + CNOH$$

II. $$\begin{matrix} CONH_2 \\ CONH_2 \end{matrix}\!\!>\!CBrNO_2 + \begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CHBrNO_2 \end{matrix} =$$

$$= \begin{matrix} CONH_2 \\ CONH_2 \end{matrix}\!\!>\!CHNO_2 + \begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CBr_2NO_2 \end{matrix}$$

III. $$2\,CNOH + C_2H_5OH = CO\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ NHCO_2C_2H_5 \end{matrix}$$

Nach den bei der Isolierung der Spaltungsprodukte gemachten Beobachtungen dürfte in alkoholischer Lösung wohl der größte Teil der gebildeten Cyansäure zerfallen. Daß trotzdem bei der Siedemethode in Anwesenheit von Spuren von Natriumacetat die der obigen Gleichung entsprechende Siedepunktserhöhung gefunden wurde, dürfte seinen Grund in sekundären Zersetzungen des gebildeten Dibromnitroacetamids finden (vgl. p. 368).

Eine Verifizierung der zur Erklärung der definitiven Spaltungsprodukte angenommenen Reaktionsgleichung (II) soll durchgeführt werden, sobald das bereits auf anderem Wege erhaltene Monobromnitroacetamid (siehe p. 370) in genügender Menge zur Verfügung steht. Sollte sich dieses unter den angeführten Bedingungen mit dem Bromnitromalonamid aber nicht in der gedachten Weise umsetzen, so müssen wir für dieses eine andere Konstitution unter Zugrundelegung eines höheren Molekulargewichtes annehmen. Die normalen Zahlen bei Anwendung von Eisessig wären dann durch eine in diesem Lösungsmittel eingetretene Dissoziation zu erklären.

3. Einwirkung von Ammoniak auf den Nitromalonester.

Die einzige Möglichkeit, zu dem Nitromalonamid auf anderem als dem bisherigen Wege zu gelangen und dadurch einen Beitrag zur Lösung seiner Konstitutionsfrage zu liefern, liegt in der nachträglichen Einführung der Amidogruppen in die bereits nitrierte Malonsäure. Die letztere ist als solche nicht beständig, sondern nur in ihren Estern bekannt, auf die Franchimont und Klobbie[1] anläßlich ihrer eingehenden Untersuchung über die Einwirkung der »reellen« Salpetersäure auf aliphatische Körper gestoßen sind. Durch die nachstehenden Versuche wird der Nachweis erbracht, daß der nitrierte Malonester gegen Ammoniak sehr resistent ist und mit dem Eintritt bloß einer Amidogruppe schon eine Eliminierung der zweiten äthylierten Carboxylgruppe verbunden ist im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CHNO_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2\,NH_3 = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2NO_2 \\ | \\ CONH_2 \end{array} + C_2H_5OH.$$

Behufs Darstellung des Ausgangsmaterials wurde zunächst in der von den obigen Autoren angegebenen Weise verfahren. Beläßt man die Mischung des auf —14° abgekühlten Malonesters und der ebenso gekühlten allmählich zugesetzten Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·52 in der Kälte, so wird in der von den Autoren angegebenen Zeit von einer halben Stunde nur ein geringer Anteil, etwa 10 bis 15% nitriert, andrerseits tritt beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur bald eine tiefergehende Einwirkung der Salpetersäure unter erheblicher Erwärmung ein. Es erwies sich als vorteilhaft, die Reaktionsdauer bedeutend auszudehnen (auf etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden) und das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur immer so lange stehen zu lassen, bis Erwärmung eintritt. Kühlt man dann jedesmal rasch durch kurze Zeit in der Kältemischung ab, so gelingt es, ungefähr

[1] Recueil des travaux chimiques, VIII, 283 f.

60 % des Malonesters zu nitrieren. Zur Isolierung des nitrierten Produktes wurde die Lösung zu etwas mehr als der berechneten Menge Natriumbicarbonat, das mit Wasser aufgeschlämmt und in der Kältemischung gut gekühlt war, allmählich zugegeben, der unveränderte Malonester mit Äther ausgeschüttelt, mit verdünnter kalter Schwefelsäure angesäuert und die saure Lösung mit Äther extrahiert. Zur direkten Gewinnung des Ammoniumsalzes wurde die ätherische Lösung mit absolut alkoholischem Ammoniak versetzt, wobei ein aus feinen, flimmernden, goldbronzeartig glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde scharf abgesaugt und mit Äther gewaschen.

Er ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwieriger mit gelber Farbe löslich, in Äther fast unlöslich. Aus siedendem absoluten Alkohol umkristallisiert, bildet er gelblichweiße fettglänzende Schuppen von sechseckigen Tafeln, die beim Erhitzen unter Zersetzung, jedoch ziemlich scharf bei 152 bis 153° schmelzen. Säuert man die wässerige Lösung an, so scheidet sich der freie Nitroester in öligen Tropfen aus.

Von der im Vakuum bis zu konstantem Gewichte getrockneten Substanz lieferten:

0·2125 *g*: 0·2948 *g* CO_2 und 0·1145 *g* H_2O.
0·2409 *g* bei 18·6° und 732·2 *mm*: 28 cm^3 N.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{14}O_6N_2$
C	37·84	37·81
H	5·99	6·35
N	12·92	12·64

Die gefundenen Zahlen entsprechen somit vollkommen denen eines Ammoniumsalzes des Nitromalonesters.

Es wurde nun die Einführung der Amidogruppen durch Einwirkung wässerigen und alkoholischen Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur und im geschlossenen Rohr bei 100° versucht. Es sei gleich bemerkt, daß in keinem Falle die Bildung von Nitromalonamid beobachtet werden konnte. Bei gewöhnlicher Temperatur bemerkt man selbst bei mehrtägigem Stehen mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak überhaupt

keine Einwirkung, und selbst bei 100° bleibt in Gegenwart der 15- bis 20fachen Menge konzentrierten wässerigen Ammoniaks innerhalb 30 bis 45 Minuten der größte Teil unangegriffen. Diese große Resistenz ist sehr bemerkenswert, da der Malonester, wie bekannt, mit wässerigem Ammoniak sehr leicht reagiert. Es liegt darin eine gewisse Analogie zu dem Verhalten der alkylierten Malonester. Wie ich anläßlich des Studiums der alkylierten Malonamide bereits vor einigen Jahren wahrgenommen habe, ist der Eintritt von Alkylgruppen in den Malonester von sehr großem Einflusse auf die Geschwindigkeit der Umsetzung mit Ammoniak. Es steigt die Resistenz der Ester mit dem Gewichte der Alkylgruppe oder der Alkylgruppen, welche die Methylenwasserstoffe substituieren, und zwar ist der Dialkylester wesentlich resistenter als der isomere Monoalkylester. Eine ausreichende Erklärung für diese Tatsache ist noch ausständig; da andere strukturelle Erwägungen dabei so gut wie ausgeschlossen sind, können wir nur die sterische Anordnung der Atomgruppen, durch welche vielleicht eine schützende Wirkung ausgeübt wird, als eine der Ursachen annehmen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit so erheblich verringert. Vielleicht liegen in unserem speziellen Falle ähnliche Verhältnisse vor, indem die mit Ammoniak abgesättigte Isonitrogruppe eine solche schützende Wirkung auf die beiden in die Carboxylgruppen eingetretenen Äthyle ausübt. Immerhin sind aber in diesem Falle auch noch strukturelle Einflüsse sehr wohl denkbar.

Dehnt man die Einwirkung wässerigen oder alkoholischen Ammoniaks auf den Nitroester so lange aus, bis er in wahrnehmbarer Menge angegriffen wird, so tritt gleichzeitig eine Spaltung desselben ein. Da als Hauptreaktionsprodukt ein Körper isoliert wurde, der auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf Nitromalonamid gebildet wird, so wurden die Versuchsbedingungen so gewählt, daß sie die Isolierung auch geringer Mengen von Nitromalonamid ermöglichen sollten.

Zu dem Zwecke wurde ein Teil des Ammoniumsalzes des Nitroesters mit 10 Teilen absolut alkoholischen Ammoniaks im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, der Rohrinhalt nach je halbstündiger Einwirkungsdauer gut gekühlt, die aus-

geschiedenen Kristallisationen abgesaugt und das Filtrat weiter erhitzt. Selbst nach dreistündigem Erhitzen war noch ein erheblicher Anteil unzersetzten Nitroesters vorhanden. Die einzelnen Kristallisationen waren völlig gleichartig, hatten einen ziemlich glatten Zersetzungspunkt von 145 bis 146°, nach dem Umkristallisieren 146 bis 147° und erwiesen sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem p. 352 beschriebenen Spaltungsprodukte des Nitromalonamids. Zur Identifizierung wurde auch das charakteristische Silbersalz hergestellt und analysiert (Präparat *a*). Nitromalonamid, welches (wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser) durch Zersetzung der erhaltenen Produkte mit verdünnter Schwefelsäure auf das sicherste hätte nachgewiesen werden können, war weder in den Kristallisationen noch in der Mutterlauge auffindbar.

Zu dem gleichen Resultate führte die Umsetzung mit konzentriertem wässerigen Ammoniak, das man in zehnfacher Menge auf das Ammoniumsalz des Nitroesters im geschlossenen Rohr bei 100° einwirken ließ. Auch hier war nach dreistündigem Erhitzen ein nicht unerheblicher Teil des Esters noch unzersetzt. Zur Isolierung des Reaktionsproduktes wurde der Rohrinhalt bei gelinder Wärme eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas alkoholischem Ammoniak verrieben, scharf abgesaugt und mit etwas Alkohol gewaschen. Er erwies sich als identisch mit dem durch alkoholisches Ammoniak erhaltenen Produkte und wurde wie dieses in das Silbersalz überführt (Präparat *b*).

Von den im Vakuum bis zu konstantem Gewichte getrockneten Substanzen ergaben:

Präparat *a*: 0·1379 *g* 0·09332 *g* AgCl.
Präparat *b*: 0·1690 *g* 0·1147 *g* AgCl.

	Gefunden		Berechnet für $AgC_2H_3O_3N_2$
	Präparat *a*	Präparat *b*	
Ag.......	50·96	51·10	51·14

Um die Frage, ob die Spaltung des Nitromalonesters vor oder nach dem Eintritt der zweiten Amidogruppe in sein Molekül erfolge, völlig sicher zu entscheiden, wurde die Isolierung der weiteren, bei der Spaltung gebildeten Produkte

versucht. Es war ja bei der großen Resistenz des Nitroesters immerhin denkbar, daß die Bildung des Nitromalonamids um vieles langsamer vor sich geht als dessen weitere Spaltung. Ist aber seine Bildung der primäre Vorgang, so kann unter den gegebenen Bedingungen nur Harnstoff gebildet werden (siehe p. 355), während im entgegengesetzten Falle als erstes Spaltungsprodukt Äthylurethan zu erwarten war. Durch dessen tatsächliche Isolierung erscheint die obige Annahme bestätigt.

Für die Auffindung des Urethans liegen die Umstände bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak bei höherer Temperatur sehr ungünstig, da Urethan bei längerem Erhitzen mit wässerigem Ammoniak vollständig in Harnstoff übergeht. In der Tat konnte unter diesen Bedingungen, neben unverändertem Nitroester, nur Harnstoff isoliert werden, der durch seine Löslichkeitseigenschaften, seine Reaktion mit Quecksilbernitrat, Salpetersäure und Oxalsäure, sowie den Zersetzungspunkt seines Nitrates identifiziert wurde. Wohl aber ließ sich bei der Einwirkung alkoholischen Ammoniaks die Bildung von Urethan konstatieren. Nach zweistündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° wurde der Rohrinhalt gut abgekühlt, von den in Alkohol schwer löslichen Produkten abgesaugt, die Mutterlauge eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und unter Zusatz von etwas Ammoniak wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ nach dem Verdunsten charakteristische weiße, strahlig prismatische Formen, die durch ihre Löslichkeitseigenschaften und den scharfen Schmelzpunkt von $49^1/_2$ bis 50° (nach dem Umkristallisieren aus siedendem Benzol) sich als identisch mit Urethan erwiesen.

Die relativ leichte Abspaltbarkeit einer (äthylierten beziehungsweise amidierten) Carboxylgruppe bei der Einwirkung von Ammoniak hat der nitrierte Malonester mit dem nitrierten Malonamid gemeinsam, so daß es den Anschein hat, als ob durch Eintritt der Nitro- beziehungsweise Isonitrogruppe — das Vorhandensein der letzteren müssen wir ja bei den Ammonsalzen der genannten Verbindungen voraussetzen — eine der Carboxylgruppen sehr labil wird. Da bei der Amidierung des Nitroesters niemals das zu erwartende Zwischenprodukt, das Monamid des Nitromalonesters, gebildet wird, scheint der Amidierung die

Spaltung des Nitroesters voranzugehen und erst der intermediär gebildete Nitroessigester amidiert zu werden. Da es aber noch unentschieden ist, ob in diesem amidierten Produkte wirklich das Nitroacetamid vorliegt, bleibt auch obige Frage noch offen.

Von der Nitromalonsäure sind anderweitige Derivate nicht bekannt. Die Existenzfähigkeit ihres Chlorides ist wenig wahrscheinlich und es ist deshalb nahezu ausgeschlossen, auf synthetischem Wege die Konstitutionsfrage des Nitromalonamids zu lösen.

4. Spaltung des Nitromalonamids durch Alkalien.

Durch die Einwirkung von Alkalien gelang es, das Nitromalonamid sukzessive abzubauen, wobei sich die eine $CONH_2$-Gruppe als glatt abspaltbar erwies, während der Abtrennung der zweiten allem Anscheine nach die Bildung eines polymeren Zwischenproduktes vorangeht (vgl. p. 361). Von besonderem Interesse ist auch die Beobachtung, daß die erste $CONH_2$-Gruppe als Cyansäure auszutreten vermag, eine Spaltung, die bisher nur bei Amiden der Kohlensäure [1] und von mir noch bei der analogen Spaltung der Nitrosoverbindungen der Amide der alkylierten Malonsäure beobachtet wurde. Im letzteren Falle wird, wie in Abhandlung II näher ausgeführt werden wird, zunächst ein isomeres schwach saures Zwischenprodukt gebildet, in welchem man eine Isonitrosogruppe anzunehmen gezwungen ist, die mit einer Valenz an das mittelständige Kohlenatom, mit der zweiten in irgend einer Weise an eine der $CONH_2$-Gruppen gebunden sein muß. Die Frage, welche von diesen beiden Gruppen dadurch als Cyansäure leichter eliminierbar wird, sei vorläufig noch offen gelassen. Jedenfalls ist es aber naheliegend, auch beim Nitromalonamid in einer analogen strukturellen Beziehung der etwaigen Isonitrogruppe zu einer der $CONH_2$-Gruppen den Grund für die leichte und glatte Abspaltbarkeit eines Moleküls Cyansäure zu suchen. Die Frage, in welcher Weise sich die Amide jener mehrbasischen Säuren verhalten, die eine Carboxylgruppe leicht abspalten, ist aller-

---

[1] Emich, Monatshefte für Chemie, X, p. 321, daselbst auch Literaturnachweis.

dings noch nicht allgemein untersucht und es ist immerhin möglich, daß in der obigen Bildung von Cyansäure eine der ganzen Klasse eigentümliche Reaktion vorliegt. Ich hoffe übrigens, diesen Gegenstand bald in den Bereich meiner Untersuchung einbeziehen zu können. Die Tatsache jedoch, daß sowohl Malonamid als dessen Isonitrosoderivat mit Alkalien unter jenen Bedingungen, unter welchen Nitromalonamid leicht die obige Spaltung erfährt, entweder überhaupt ganz unangegriffen bleiben oder nur unter normaler Verseifung reagieren, scheint schon jetzt gegen das Typische der Reaktion zu sprechen.

Im folgenden werden die auf die Spaltung des Nitromalonamids bezüglichen Versuche sowie die mit dem hiebei erhaltenen Abbauprodukte durchgeführten Reaktionen beschrieben.

A. Einwirkung von Ammoniak auf das Nitromalonamid.

Wie p. 10 der Abhand. I, 1. Teil ausgeführt wurde, findet bei der Einwirkung von siedendem Wasser auf Nitromalonamid vorübergehend die Bildung seines Ammoniumsalzes statt. Um zu untersuchen, ob und inwieweit dieses an der Bildung des Derivates *A* beteiligt ist, wurde die Zersetzung des Nitromalonamids in siedender wässeriger Lösung bei Zusatz von NH_3 näher verfolgt.

Zu diesem Zwecke wurde ein Molekül Nitromalonamid durch $1^1/_2$ bis 2 Stunden mit 50 Teilen Wasser am Rückflußkühler gekocht und zwar unter Zusatz von *a)* einem Molekül beziehungsweise *b)* 25 Molekülen Ammoniak. Im Falle *a* verläuft die Zersetzung wie ohne Zusatz von Ammoniak und auch die Ausbeute des in Form des Kupfersalzes isolierten Isonitrosomalonamids und des schwer löslichen Derivates *B* war kaum verändert. Inwiefern wir trotzdem die indirekte Beteiligung des Ammoniumsalzes des Nitromalonamids bei der Umwandlung in den Isonitrosokörper annehmen dürfen, wurde in den einleitenden Zeilen p. 332 erwähnt.

Im Falle *b* traten dagegen wesentlich andere Erscheinungen auf. Die bei Zusatz des Ammoniaks entstehende schwache Gelbfärbung nimmt beim Kochen nicht zu. Bei mäßiger Einengung erhält man eine kaum nach Blausäure riechende, fast farblose

Lösung, die nicht das schwerlösliche, gelbbraune Derivat *B*, sondern eine reichliche, aus prismatischen Nadeln bestehende, weiße Kristallmasse abscheidet *(C)*. Nur wenn man die stark konzentrierte Lösung sehr lange Zeit auf dem Wasserbade beläßt, tritt Gelbfärbung unter Blausäureentwicklung auf. Die von der ersten Kristallisation abgetrennte Mutterlauge gibt beim Einengen im Vakuum noch eine zweite gleiche. Die Ausbeute ließ sich, nachdem die Zusammensetzung erkannt war, noch wesentlich erhöhen, indem die mit ungefähr dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzte Mutterlauge mit alkoholischem Ammoniak bis zu dessen Vorwalten versetzt wurde.

Dieser isolierte Körper hat in Kristallform und Löslichkeit große Ähnlichkeit mit Malonamid, gibt aber mit Kupfersulfat und Kalilauge nicht die für dieses charakteristische Biuretreaktion. Er löst sich leicht in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol, ist unlöslich in Äther, Benzol etc. und läßt sich vorteilhaft aus 60prozentigem Alkohol umkristallisieren, wobei schwacher Ammoniakgeruch auftritt. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 146 bis 147°.

Von der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz lieferten:

0·2012 *g* 0·1491 *g* CO_2 und 0·1000 *g* H_2O.
0·1672 *g* bei 16·5° und 723·6 *mm* 52·6 *cm*³ N.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_7O_3N_3$
C..........	20·21	19·82
H	5·52	5·82
N	34·88	34·76

Die wässerige Lösung dieses Körpers gibt mit Silbernitrat und Bleiacetat Fällungen von mikroskopischen, prismatischen Nadeln; mit Kupferacetat hellgrüne, morgensternartige Drusen, Ferro- und Ferrisalze liefern amorphe, gelblichbraune Fällungen. Die Silberverbindung verpufft lebhaft beim Erhitzen.

Nach der Analyse des im Vakuum gewichtskonstanten Silbersalzes berechnet sich das Atomverhältnis $\frac{Ag}{N} = \frac{1}{2}$ und als

einfachste Molekularformel das Silbersalz einer einbasischen Säure $C_2H_4O_3N_2$. Es lieferten:

0·1999 *g* Substanz 0·1355 *g* AgCl.
0·2239 *g* Substanz bei 16·3° und 722·5 *mm* 27·3 *cm*³ N.

	Gefunden	Berechnet für $AgC_2H_3O_3N_2$
Ag	51·05	51·14
N........	13·50	13·30

Im vorbeschriebenen Reaktionsprodukte liegt daher das Ammoniumsalz dieser Säure $(NH_4)C_2H_3O_3N_2$ vor.

Die freie Säure wurde durch Umsetzung des in Wasser aufgeschlämmten Silbersalzes mit etwas weniger als der berechneten Menge Salzsäure und Einengung im Vakuum erhalten. Sie bildet eine in strahligen Formen kristallisierende, weiße Substanz, die in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und in Aceton ziemlich leicht, in Chloroform, Äther und Benzol schwieriger löslich ist. Nach dem Umkristallisieren aus siedendem Benzol, wobei man den Körper in feinen Nädelchen erhält, steigt der anfängliche Zersetzungspunkt von 94° auf 97 bis 98°. Die Zusammensetzung der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz entspricht gut der sich aus den Salzen ableitenden freien Verbindung.

Es ergaben:

0·2028 *g* Substanz 0·1755 *g* CO_2 und 0·0636 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_4O_3N_2$
C	23·60	23·07
H	3·98	3·88

Der aus der Silberverbindung erhaltene Körper *(C)* fungiert so wie seine Muttersubstanz (Nitromalonamid) als einbasische Säure, jedoch ist seine saure Natur wenig ausgeprägt, indem er wohl mit Acetaten, nicht aber mit mineralsauren Salzen die betreffenden schwer löslichen Verbindungen liefert. Über seine Leitfähigkeit wird gemeinsam mit der des Nitro-

malonamids und einiger anderer Präparate berichtet werden. Da die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig die Zahlen 112·6 beziehungsweise 126·2 ergab, so kommt dem Körper die einfachste Formel (Molekulargewicht = 104·1) zu.

Zur Erklärung seiner Bildungsweise waren deshalb zunächst zwei Reaktionen in Betracht zu ziehen. Entweder treten 2 Moleküle Nitromalonamid unter Addition von einem Molekül Wasser zur Bildung von 3 Molekülen des fraglichen Körpers zusammen oder es wird direkt eine der angenommenen $CONH_2$-Gruppen abgespalten. Man durfte im letzteren Falle erwarten, daß diese unter Aufnahme von einem Molekül Wasser als Kohlensäure austreten würde:

1. $2\,C_3H_5O_4N_3 + H_2O = 3C_2H_4O_3N_2$
2. $C_3H_5O_4N_3 + H_2O = C_2H_4O_3N_2 + CO_2 + NH_3$.

Um die Abspaltung von Kohlensäure quantitativ zu verfolgen, wurde eine bestimmte Menge Nitromalonamid mit verdünntem Ammoniak unter den p. 351 angegebenen Bedingungen am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei dieser mit einem Barytwasser enthaltenden Absorptionsgefäß verbunden war. Nachdem innerhalb zweier Stunden keine Abscheidung von Baryumcarbonat eingetreten war, wurde im Dampfstrom abdestilliert und die Destillate von 10 zu 10 Minuten getrennt in Barytwasser aufgefangen. Das erste Destillat enthielt starke Spuren von Kohlensäure, die folgenden geringere, ohne daß aber selbst nach halbstündiger Destillation die Kohlensäurebildung völlig aufgehört hätte. Ihre Menge stand jedoch in keinem Verhältnis zur Ausbeute des Spaltungsproduktes (p. 351) und ihre fortdauernde schwache Entwicklung läßt auf sekundäre Reaktionen schließen, durch die sie gebildet wird.

Mit diesem negativen Befunde stimmte auch die Ausbeute an fixen Reaktionsprodukten, welche zu 120·5% des Ausgangsmaterials ermittelt wurde, während die Reaktionsgleichung II bloß 82·2% erfordert. Andrerseits blieb aber die Ausbeute weit hinter der nach Gleichung I erforderten zurück. Es mußten demnach bei der Spaltung noch andere fixe Reaktionsprodukte entstanden sein. Zur Ermittlung dessen wurde die Mutterlauge

des p. 352 erwähnten Ammoniumsalzes zu seiner möglichst vollständigen Abscheidung nach starkem Einengen mit absolut alkoholischem Ammoniak gefällt und das Filtrat in gleicher Weise dreimal behandelt. Die erhaltenen Fällungen erwiesen sich als identisch mit der ersten Kristallisation. Nachdem die letzte Mutterlauge keine Fällung mehr ergab, wurde sie eingedunstet, der Rückstand mit siedendem Alkohol extrahiert und kristallisieren gelassen. Der hiebei ungelöste Rückstand und die erste Kristallisation *(a)* erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt und den gefundenen Silbergehalt der aus ihnen erhaltenen Silberverbindung (50·16% Ag) gleichfalls als der Körper *(C)*. Dagegen lieferte die Mutterlauge von *(a)* nach starkem Einengen eine Kristallisation *(b)*, die mit Silbernitrat keine Fällung mehr gab und glatt bei 130 bis 132° schmolz. Im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergaben hievon:

0·2294 *g* Substanz 0·1731 *g* CO_2 und 0·1310 *g* H_2O.
0·1159 *g* Substanz bei 19·75° und 728·9 *mm*: 49·4 cm^3 N.

	Gefunden	Berechnet für CH_4ON_2
C	20·50	19·96
H	6·39	6·70
N	46·92	46·72

Dieses zweite Spaltungsprodukt *(b)* hat sonach die Zusammensetzung des Harnstoffes, mit welchem es auch durch die Reaktion mit Salpetersäure, Oxalsäure, Quecksilbernitrat und auch die Biuretreaktion völlig identifiziert werden konnte. Die Bestimmung der Mengenverhältnisse der beiden Reaktionsprodukte, wobei der Harnstoff als Nitrat abgeschieden wurde, ergab 70% Ammoniumsalz und 37·2% Harnstoff, während die Reaktionsgleichung

$$C_3H_5O_4N_3+2\,NH_3 = NH_4(C_2H_3O_3N_2)+CON_2H_4$$

82·3 und 40·8% erfordert. Da die Menge des gesamten Reaktionsproduktes (120·5%) sehr nahe der nach der

vorstehenden Gleichung berechneten (123·1%) kommt, ist anzunehmen, daß die Spaltung unter den obigen Bedingungen nahezu quantitativ nach derselben verläuft. In der Tat konnten andere Reaktionsprodukte nicht aufgefunden werden.

B. **Einwirkung von Kalilauge auf das Nitromalonamid.** Der Umstand, daß bei der kalischen Spaltung des Nitrosomethylmalonamids Cyansäure nachgewiesen worden ist (worüber in Abhandlung II berichtet werden soll), veranlaßte die Untersuchung der Frage, ob Harnstoff primär gebildet oder nicht etwa erst durch Umsetzung von cyansaurem Ammonium entstünde. Zu dem Zwecke wurden zunächst die Bedingungen ermittelt, unter denen Nitromalonamid mit Kali die gleiche Säure abspaltet. Es zeigte sich bei 30 bis 45 Minuten langem Kochen von einem Teil Nitromalonamid in 10 Teilen Wasser mit 1·52 Teilen Kaliumhydroxyd, daß dies der Fall ist. Neutralisiert man die Lösung genau mit der dem Kali äquivalenten Schwefelsäure und läßt im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten, so nimmt siedender absoluter Alkohol aus dem Rückstande die beschriebene Säure *(C)* auf, welche durch ihren Zersetzungspunkt, ihre Löslichkeit und durch die Zusammensetzung des Silbersalzes mit dem durch Spaltung mit Ammoniak erhaltenen Produkte identifiziert wurde. Um etwa gebildete Cyansäure nachzuweisen, wurde das Reaktionsprodukt einer in gleicher Weise durchgeführten Spaltung mit nur der halben Menge Schwefelsäure neutralisiert und hierauf in vier Fraktionen mit Silbernitrat gefällt. Die ersten beiden Fraktionen waren weiß, die letzten schwach gelblich gefärbt. Ihr Silbergehalt und ihre Menge betrug:

Fraktion Nummer	Menge in Prozenten des Ausgangsmaterials	Ag, Prozente
1	20	72·88
2	17	71·56
3	16	71·05
4	29	67·48

Die beiden ersten Fraktionen wurden gemeinschaftlich aus siedendem Wasser umkristallisiert, wobei das Silbersalz

in den für cyansaures Silber charakteristischen Nädelchen ausfiel, die auch den entsprechenden Silbergehalt zeigten. Im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergaben:

0·1936 *g* Substanz 0·1387 *g* Ag.

	Gefunden	Berechnet für AgCNO
Ag	71·62	71·98

In Anbetracht der gefundenen Ausbeuten geht somit die Spaltung mit Kali vorwiegend nach der Gleichung

$$C_3H_5O_4N_3+2\,KOH = C_2H_3O_3N_2K+KCNO+2\,H_2O$$

vor sich. Es ist wohl anzunehmen, daß Ammoniak in gleichem Sinne wirkt und daß der isolierte Harnstoff nur als Umwandlungsprodukt primär gebildeten cyansauren Ammoniums auftritt.

Legen wir für das Nitromalonamid die bisher angenommene Konstitution zu Grunde, so ist dem Spaltungsprodukte *(C)* im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{c} CONH_2 \\ | \\ H-C-NO_2 \\ | \\ CONH_2 \end{array} = \begin{array}{c} CONH_2 \\ | \\ H_2C-NO_2 \end{array} + CNOH$$

die Konstitution eines Nitroacetamides zuzuteilen. Dieselbe ist zwar nach dem gegenwärtigen Stande der Untersuchung noch in mehrfacher Hinsicht zweifelhaft, es sei aber trotzdem für die folgenden Ausführungen der Einfachheit halber diese Benennung beibehalten.

Für die Darstellung des Spaltungsproduktes *(C)* ist die Methode mit Ammoniak bei weitem vorzuziehen, da die Einwirkung von Kali, wie aus verschiedenen Anzeichen geschlossen werden muß, trotz der knappen Kalimenge doch zum Teil zu anderen Zersetzungen, vermutlich zu Verseifungen führt.

II. Reaktionen des Nitroacetamids.

1. Verseifung des Nitroacetamids durch verdünnte Säuren und Alkalien.

Im ersten Teil dieser Abhandlung wurde die Beobachtung erwähnt, daß bei der Einwirkung von Alkalien auf das Nitromalonamid die eine Hälfte des verseifbaren Stickstoffes besonders langsam als Ammoniak eliminiert wird. Diese Tatsache konnte durch die vorbeschriebenen Versuche aufgeklärt werden: Es tritt eben, bevor noch ein größerer Teil des Körpers der Verseifung unterliegt, bereits die Spaltung in Cyansäure und Nitroacetamid ein und die Cyansäure ist, wie vergleichende Versuche mit Kaliumcyanat erwiesen haben, in alkalischer Lösung sehr langsam spaltbar. Die hiefür gefundenen Werte gehen den entsprechenden des Nitromalonamids ziemlich parallel. Es ist aus diesem Grunde auch ganz ausgeschlossen, die dem unzersetzten Nitromalonamid (beziehungsweise den beiden in ihm angenommenen $CONH_2$-Gruppen) eigentümlichen Verseifungswerte zu ermitteln, da ja die direkt beobachteten Werte sich aus mindestens drei Komponenten zusammensetzen.

Was nun das Nitroacetamid anbelangt, so gibt es sowohl beim Erhitzen mit Alkalien als auch mit Säuren in wässeriger Lösung die einem Atom Stickstoff entsprechende Menge als Ammoniak ab. Die Verseifungsgeschwindigkeit ist zwar bei der Einwirkung von Alkalien auf Nitroacetamid (Tab. I *a*) wesentlich größer als auf Cyansäure, und es ist deshalb beim Nitroacetamid ein dem Nitromalonamid analoger Zerfall von vornherein ausgeschlossen. Sie ist aber immerhin so gering, daß auch hier die glatte Verseifung einer $CONH_2$-Gruppe kaum angenommen werden kann. Wir müssen vielmehr die beim Abbau des Nitroacetamids gemachten Erfahrungen (vgl. den folgenden Abschnitt) dahin deuten, daß zunächst direkt oder nach partieller Verseifung eine Polymerisation desselben eintritt und erst das polymerisierte Produkt unter Ammoniakbildung weiter angegriffen wird. Dies setzt aber eine so große Resistenz des eliminierbaren Stickstoffes voraus, daß wir auf diese Eigen-

schaft bei der Bestimmung der Konstitution des Nitroacetamids werden Rücksicht nehmen müssen.

In der Tabelle I *a* sind die bei der Verseifung von einem Molekül Nitroacetamid mit 79 Molekülen KOH in 66 *l* Wasser gefundenen Werte enthalten. Es ist hervorzuheben, daß bei lang andauernder Einwirkung von Kali mehr als ein Atom N austritt. Tabelle I *b* bezieht sich auf die Verseifung mit Schwefelsäure. Es wurde hiebei ein Molekül mit $\frac{50}{2}$ Molekülen H_2SO_4 in 50 *l* Wasser im Dampfstrom eine gewisse Zeit zum Sieden erhitzt und hierauf das gebildete Ammoniak abgetrieben. Bezüglich der Methode sei auf die frühere Abhandlung (p. 6) verwiesen.

Tabelle I *a*.

Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener N 1 Atom = 100	Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener N 1 Atom = 100
5	3·9	120	76
10	8·2	170	92
15	12·5	210	100
30	26·4	250	106
60	46·7	290	111

Tabelle I *b*.

Dauer der Einwirkung verdünnter H_2SO_4 in Minuten	Abgespaltener N 1 Atom = 100
15	52·2
30	77·4
60	90·8
90	100·8

2. Spaltung des Nitroacetamids durch konzentrierte Alkalien.

Die große Resistenz, welche nach den vorigen Versuchen der aus dem Nitroacetamid durch Alkalien als Ammoniak abspaltbare Stickstoff zeigt, gab Anlaß, die Einwirkung der Alkalien noch näher zu verfolgen. Nach der supponierten Konstitution des Körpers war zu erwarten, daß nach glatter Verseifung der Amidogruppen intermediär Bildung von Nitroessigester und hierauf die Spaltung in Nitromethan und Kohlensäure erfolge. Da Nitromethan in alkalischer Lösung bekanntlich sehr leicht in Methazonsäure übergeht,[1] so war dieser Körper als das nächste faßbare Produkt vorauszusetzen. Es wäre

[1] M. T. Lecco. Berl. Ber., IX, 705.

damit für die Konstitutionsfrage des Nitroacetamids und damit auch des Nitromalonamids eine Stütze gewonnen gewesen. Nun gelang zwar die Isolierung der Methazonsäure, es zeigte sich aber, daß sie nicht, wie vermutet, dem aus Nitroessigsäure abgespaltenen Nitromethan entstammt, sondern daß ihrer Bildung die eines komplexer gebauten Produktes vorausgeht. Dadurch ist aber ihre Beweiskraft überhaupt in Frage gestellt. Die Auffindung dieser beiden Spaltungsprodukte gelang durch die im folgenden beschriebene Modifikation der Spaltungsbedingungen.

a) **Bildung des komplexen Produktes.** Nitroacetamid wurde in normaler Lösung mit 5 Molekülen Kaliumhydroxyd im Dampfstrome durch 30 Minuten destilliert, der Destillationsrückstand abgekühlt und mit der dem Kali äquivalenten Menge Schwefelsäure neutralisiert, wobei reichliche Entwicklung von Kohlensäure, jedoch nicht der Geruch nach Blausäure auftrat. Hierauf wurde mit Äther einigemal ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und im Vakuum eingeengt. Es blieb eine farblose sirupöse Flüssigkeit zurück, aus der beim Stehen über Nacht ein Haufwerk feuchter Nadeln anschoß. Dieselben sind sehr hygroskopisch, in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton leicht, in Chloroform schwieriger löslich. Beim Erhitzen schmelzen sie bei ungefähr 45°, jedoch sehr unscharf und unter schwacher Gasentwicklung, die bei etwa 55° stärker wird. Die wässerige Lösung des Körpers reagiert stark sauer, entwickelt mit Kaliumcarbonat Kohlensäure, gibt aber mit Silbernitrat keine Fällung. Seine alkoholische Lösung wird durch Natriumalkoholat und alkoholisches Ammoniak gefällt.

Der Körper ist leider so unbeständig, daß er sich schon beim Stehen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur unter schwacher Gasentwicklung und gelbbräunlicher Verfärbung zu zersetzen beginnt. Um sich über seine Zusammensetzung zu orientieren, wurde von seiner Ammoniumverbindung ausgegangen und zu diesem Zwecke die bei einer neuerlichen Spaltung erhaltene ätherische Lösung nach mehrmaligem Waschen direkt durch absolut alkoholisches Ammoniak gefällt. Es scheidet sich sofort ein kristallinisches, fast weißes Pulver

ab, das nach kurzem Stehen abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Es war leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich und gab in wässeriger Lösung mit Silbernitrat eine Fällung von gelblichen, schön ausgebildeten, mikroskopischen Drusen. Leider ist diese (sehr explosible) Silberverbindung höchst unbeständig. Sie schwärzt sich schon in kurzer Zeit, auch bei völligem Lichtabschluß und konnte nicht analysenfähig erhalten werden. Da das Ammoniumsalz im Vakuum allmählich Ammoniak verliert und von der Erreichung völliger Gewichtskonstanz aus diesem Grunde Abstand genommen werden mußte, wurden von ein und demselben durch 56 Stunden im Vakuum belassenen Präparate Proben zu den verschiedenen Bestimmungen genommen. Die Menge des gebundenen Ammoniaks wurde durch Destillation mit verdünnter Kalilauge und Titration des Destillates ermittelt, wobei auf Schonung eventuell vorhandenen Amidstickstoffes Rücksicht genommen wurde. Es ergaben:

0·1499 *g* Substanz 0·1057 *g* CO_2 und 0·0766 *g* H_2O.
0·1106 *g* Substanz bei 16·2° und 722 *mm* 31·9 *cm*³ N.
0·1379 *g* Substanz 18·33% NH_3, entsprechend 14·80 *cm*³ normaler HCl.

Auf ammoniakfreie Substanz bezogen berechnet sich daraus:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_5O_7N_3+{}^3/_4H_2O$
C........	23·48	23·45
H........	2·99	3·19
N........	20·68	20·58

Aus den gefundenen Daten leitet sich das Verhältnis von $\frac{C}{N}$ genau gleich $\frac{4}{3}$ ab, woraus mit Sicherheit auf eine Aggregation mehrerer Moleküle, sei es des Nitroacetamids selbst oder seiner Spaltungsprodukte geschlossen werden muß. Es kann deshalb, insolange die Bildungsweise dieses Körpers nicht aufgeklärt ist, wie schon erwähnt, die unten *(b)* beschriebene Isolierung von Methazonsäure nicht mit Sicherheit als Argument für die angenommene Konstitution des Nitroacetamids verwendet

werden. Aus den Analysendaten leitet sich nämlich als wahrscheinliche Zusammensetzung der in Form des Ammoniumsalzes isolierten Säure die Formel $C_4H_5O_7N_3$ ab, und zwar liegen die gefundenen Zahlen zwischen denen einer Verbindung mit einem halben und einem ganzen Molekül Wasser. Ihre Bildung wäre durch Kondensation eines Moleküls verseiften mit einem Molekül unverseiften Nitroacetamids etwa in der folgenden Weise denkbar:

```
CONH2
|                   CONH2
C=N—OH              |
|  ‖                C—N—OH
H  O                ‖  |
              =     ‖  O        + H2O.
H  O                ‖  |
|  ‖                C—N—OH
C=N—OH              |
|                   COOH
COOH
```

In der Tat würde diese Verbindung der gefundenen Zusammensetzung entsprechen und, wie der isolierte Körper, dreibasisch sein. Auch wäre aus ihr die Bildung von Methazonsäure verständlich, indem bei energischer und längerer Einwirkung von Kali komplette Hydratation, Sprengung des Moleküls unter intermediärer Bildung von Nitroessigsäure anzunehmen wäre.

Diese Erklärung bedingt aber die weitere Annahme, daß bei der Bildung ein Teil des Amidstickstoffes unabgespalten bleibe. Eine unter den obigen Bedingungen quantitativ verfolgte Spaltung zeigte aber, daß in der Zeit von 30 Minuten schon 95% der einer Amidogruppe entsprechenden Stickstoffmenge als Ammoniak austreten.

Destillationsdauer in Minuten	N 1 Atom = 100
6	41·5
10	59·3
16	76·4
24	89·6
30	95·0

Wenn nun auch mit Bezug auf die p. 358 angeführte Beobachtung eingewendet werden kann, daß ein Teil dieses abgespaltenen Stickstoffes nicht der Amidogruppe zu entstammen brauche, so wird dadurch doch die obige an und für sich nicht ungezwungene Erklärung sehr in Frage gestellt. Wir müssen vielmehr auch die Möglichkeit in Erwägung ziehen, daß sich dieser komplexe Körper unter vollständiger Verseifung des Nitroacetamids bildet, wobei eine Vereinigung von mindestens 3 Molekülen erforderlich wäre. Ich werde übrigens die Untersuchung dieses interessanten Körpers bei genügend tiefer Wintertemperatur wieder aufnehmen.

b) **Bildung von Methazonsäure.** Läßt man auf das Nitroacetamid in etwa halbnormaler Lösung 8 Moleküle Kaliumhydroxyd allmählich und nach größeren Intervallen bei 100° einwirken, so tritt Bildung von Methazonsäure ein. Da die für diese Reaktion notwendigen Bedingungen noch nicht ermittelt sind, sei der Weg angegeben, der zu ihrer Auffindung geführt hat und der bei wiederholter Ausführung stets das gleiche Ergebnis lieferte.

Ein Molekül Nitroacetamid wurde in einem halben Liter Wasser gelöst, mit 2 Molekülen Kali versetzt und 9 Minuten im Dampfstrome destilliert. Nach 24stündigem Stehen wurde nun die Destillation durch 15, 12 und 14 Minuten fortgesetzt, nachdem stets je 2 Moleküle Kali in Form zehnfach normaler Lauge vorher zugefügt worden waren; das Gemisch wurde hierauf durch 24 bis 36 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und neuerdings 24 Minuten im Dampfstrome destilliert. Die jeweilig übergegangenen Ammoniakmengen wurden titrimetrisch kontrolliert. Im ganzen gingen im Durchschnitte 95 Teile (auf ein Molekül = 100 bezogen) über. Der Destillationsrückstand wurde gekühlt und mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure neutralisiert, wobei Kohlensäure entwich. In der Nähe des Punktes, bei dem nur noch ein Molekül KOH durch Schwefelsäure nicht neutralisiert war, trat starke rötlichgelbe Färbung ein, die bei vollständiger Neutralisation bis auf ein helles Gelb verschwand. Die Flüssigkeit wurde hierauf wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und die gewaschene ätherische Lösung zuletzt im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet.

Es hinterblieb eine gelbliche sirupöse Flüssigkeit, die nach dem Anreiben mit dem Glasstabe zu einem zerfließlichen Kristallbrei erstarrte. Dieser wurde jedoch auch bei längerem Stehen im Vakuum nicht ganz fest, begann sich vielmehr allmählich unter Zersetzung stark zu färben. Er ist in Alkohol ungemein leicht, in Wasser und Äther ziemlich leicht, etwas schwieriger in Benzol und Chloroform löslich; aus Benzol kristallisiert er vorzugsweise in Prismen, aus Chloroform in rechtwinkeligen Tafeln. Er reagiert sehr stark sauer und treibt aus Carbonaten Kohlensäure aus. Seine wässerige Lösung wird durch Ferrosulfat rötlichgelb, durch Kupferacetat gelblichgrün gefärbt, gibt aber mit diesem ebenso wenig wie mit Quecksilberchlorid auch in konzentrierter Lösung eine Fällung. Dagegen liefert Bleiacetat einen gelblichen, aus kugeligen Aggregaten, Silbernitrat einen anfangs hellgelben, aus dichten mikroskopischen Drusen bestehenden Niederschlag, der bald gelbbräunlich wird, dann aber seine Färbung nicht mehr weiter verändert.

Von dem p. 360 beschriebenen Derivate unterscheidet sich somit dieses streng dadurch, daß seine saure Lösung mit Silbernitrat fällbar ist. Da es bisher nur in geringer Ausbeute erhalten werden konnte und die verfügbaren Mengen zu Reinigungsversuchen durch Umkristallisation nicht ausreichten, wurde zur Bestimmung seiner Zusammensetzung das direkt gefällte Silbersalz benützt. Von der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz ergaben:

0·2008 *g*: 0·0867 *g* CO_2 und 0·0243 *g* H_2O.
0·1047 *g* bei 717·2 *mm* und 16·0°: C. 13·1 *cm*³ N.
0·0950 *g*: 0·0632 *g* AgCl.

	Gefunden	Berechnet für $AgC_2H_3N_2O_3$
C	11·78	11·38
H	1·34	1·43
N	13·81	13·31
Ag	50·03	51·14

Aus den Analysendaten berechnet sich das Verhältnis von $\frac{C}{N}$ genau wie $\frac{1·00}{1·00}$ und das von $\frac{Ag}{C} = \frac{1·00}{2·12}$; es sind somit

dem Silbersalze des fraglichen Körpers noch geringe Mengen einer silberärmeren Verbindung beigemengt. Immerhin ist aber zu ersehen, daß eine einbasische Säure von der Formel $C_2H_4O_3N_2$, somit ein dem Nitroacetamid isomerer Körper vorliegt. Er erwies sich seinem ganzen Verhalten nach identisch mit Methazonsäure. Der Schmelzpunkt der aus dem Silbersalze isolierten freien Säure wurde zwar bei etwa 61° gefunden, während die reinste Methazonsäure einen solchen von 79 bis 80° aufweist, jedoch fällt dies bei der großen Schwierigkeit, die genannte Säure bis zu diesem Grade zu reinigen, nicht ins Gewicht. Es erübrigt noch durch direkte Überführung des p. 359 *a)* beschriebenen komplexen Derivates in Methazonsäure den experimentellen Nachweis für den vermuteten Zusammenhang beider Körper zu liefern sowie jene Umstände zu ermitteln, die bei der geschilderten Überführung in Methazonsäure die Bildung dieser bedingen.

3. Spaltung des Nitroacetamids durch konzentrierte Salzsäure

Nitroacetamid wird durch Salzsäure noch viel leichter gespalten als Nitromalonamid (vgl. p. 335). Erwärmt man einen Teil mit 5 bis 7 Teilen konzentrierter Salzsäure (1·15) im Wasserbade, so beginnt bald eine starke Gasentwicklung. Schon nach 10 Minuten wird diese schwächer und hört im Verlaufe einer halben Stunde auf. Das Fortschreiten der Reaktion läßt sich durch Titration der mit Wasser stark verdünnten und mit Natriumbicarbonat im Überschuß versetzten Reaktionsflüssigkeit mit Jodlösung verfolgen. Hiebei zeigte sich, daß bereits nach einer Viertelstunde etwa 80% zerlegt sind und schon nach halbstündiger Einwirkung fast das Maximum der Jodabsorption eintritt. Als Reaktionsprodukte wurden, ebenso wie beim Nitromalonamid, Kohlensäure, Ammoniak, Ameisensäure und Hydroxylamin isoliert und geschah deren Identifizierung genau in der p. 335 angegebenen Weise.

Zur quantitativen Untersuchung der Spaltung wurde einerseits das gebildete Hydroxylamin, andrerseits die Summe der fixen Reaktionsprodukte ($NH_4Cl + NH_2(OH)HCl$) bestimmt.

	Gefunden	Berechnet
NH_2OH	31·60	31·74
Fixer Rückstand	120·0	118·10

Es geht daraus hervor, daß die Spaltung fast quantitativ nach der Gleichung

$$C_2H_4N_2O_3+2H_2O=CO_2+NH_3+HCO_2H+NH_2OH$$

verlaufen muß.

Was den Chemismus der Spaltung anbelangt, so wäre man nach den Untersuchungen von Bamberger und Rüst[1] über die hydrolytische Spaltung von Nitrokörpern geneigt, die intermediäre Bildung des Amides der Oxalmonohydroxamsäure anzunehmen, nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CH_2NO_2 \end{array} = \begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ C\Big\langle{OH \atop NOH} \end{array}$$

Nun müßte aber dieser Körper durch hydrolytische Spaltung in Hydroxylamin, Ammoniak und Oxalsäure zerfallen, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ C\Big\langle{OH \atop NOH} \end{array} +2H_2O = NH_2OH+NH_3+ \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH, \end{array}$$

während tatsächlich nicht diese letztere, sondern zum größten Teil Kohlensäure und Ameisensäure entsteht. Daß Oxalsäure nur in sehr geringer Menge gebildet werden kann, geht auch aus der Menge der fixen Reaktionsprodukte hervor, die nach obiger Gleichung 204·6%, somit um 84·6% mehr betragen müßte, als gefunden wurde. In der Tat konnten auch qualitativ stets nur Spuren von Oxalsäure nachgewiesen werden. Da nun, wie schon in den einleitenden Zeilen bemerkt wurde, der glatte und rasche Zerfall die intermediäre Bildung des viel wider-

[1] Berl. Ber., *35*, 45.

standsfähigeren Nitromethans unwahrscheinlich macht, müssen wir entweder die Anwendbarkeit der Bamberger'schen Umlagerungshypothese auf α-Nitrofettsäuren oder die vorläufig angenommene Konstitution des Nitroacetamids und damit auch die des Nitromalonamids in Zweifel ziehen.[1]

4. Einwirkung von Brom auf das Nitroacetamid.

In das Nitroacetamid konnten direkt zwei und indirekt ein Atom Brom eingeführt werden, wobei Substitutionsprodukte erhalten wurden, die durch ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften die angenommene Konstitution des Nitroacetamids wesentlich stützen.

a) **Das Dibromid.** Nitroacetamid absorbiert in wässeriger Lösung sehr rasch Brom, und zwar werden im ganzen von einem Molekül 4 Atome Brom aufgenommen; der Verlauf der Absorption ist gleichmäßig und es tritt nicht etwa in der Hälfte eine sichtliche Verlangsamung derselben ein. Das Reaktionsprodukt beginnt sich bald in weißen Nädelchen auszuscheiden.[2] Mit Vorteil verwendet man das Ammoniumsalz des Nitroacetamids in kalt konzentrierter Lösung und gibt etwas mehr als die berechnete Menge Brom in Substanz zu. Nach kurzem Stehen in der Kälte saugt man ab, wäscht mit Wasser und entzieht mit Äther der Mutterlauge und den Waschwässern Reste des Körpers. Die Ausbeute entspricht nahezu der theoretischen. Der Körper ist sehr leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton und Äther, weniger leicht in Chloroform, schwieriger in kaltem Benzol und Wasser und fast unlöslich in Petroläther. Er kristallisiert aus heißem Wasser in langen

---

[1] Ulpiani & Feretti (Gaz. chim. it. 32, 205) sind mittlerweile zu dem interessanten Ergebnis gelangt, daß Nitromalonamid durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in der Tat Hydroxyloxamid liefert. Ich behalte mir vor, das Nitroacetamid in dieser Richtung zu untersuchen und werde diese Frage, sobald mir die zitierte Originalabhandlung zugänglich ist, in Angriff nehmen.

[2] Es sei daran erinnert, daß Brom in die nicht substituierte Methylgruppe des Acetamides nicht direkt eingeführt werden kann; wohl aber ist z. B. Cyanacetamid wie unser Körper direkt bromierbar.



weißen Nadeln, aus Benzol in fettglänzenden Blättchen. Von der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz ergaben mit Kalk geglüht etc.:

0·2130 *g*: 0·3045 *g* AgBr.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_2Br_2N_2O_3$
Br.........	60·85	61·03

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab:

Bestimmung in Eisessig:

0·925 prozentige Lösung, Depression 0·122°,
Molekulargewicht 295
2·53 prozentige Lösung, Depression 0·330°,
Molekulargewicht 260.

Bestimmung in absolutem Alkohol:

5·48 prozentige Lösung, Siedepunktserhöhung 0·219°,
Molekulargewicht 287.
Berechnet...... 262.

Es liegt sonach ein Dibromsubstitutionsprodukt des Nitroacetamides vor. Silbernitrat vermag in wässeriger Lösung auch bei kurzem Erwärmen Brom nicht abzuspalten. Der Körper hat keine sauren Eigenschaften, ist aber gegen Alkalien sehr unbeständig. Auch schon beim andauernden Kochen mit absolutem Alkohol tritt teilweise Zersetzung ein, welche durch die Anwesenheit von Spuren von Alkalien oder Natriumacetat analog wie beim Bromnitromalonamid sehr beschleunigt wird. Sie wurde wie dort durch Beobachtung der Siedepunktserhöhung verfolgt. Eine 4·075 prozentige Lösung des Körpers in absolutem Alkohol ergab, nachdem sich innerhalb $2^1/_2$ Minuten der Siedepunkt dem Molekulargewicht 293 entsprechend eingestellt hatte, nach Zugabe von 4·2 Molekülen Natriumacetat auf 100 Moleküle des Dibromderivats die folgenden in entsprechenden Molekulargewichten ausgedrückten Erhöhungen:

Siededauer nach Zugabe des Natriumacetats in Minuten	Berechnetes Molekulargewicht
0	293
4	259
6	242
8	228
10	214
14	197
24	180
44	173
konstant	

Eine zweite Bestimmung ergab als Endwert 175. Man kann hieraus, falls keine flüchtigen Produkte gebildet werden, auf einen Zerfall von zwei Molekülen von dem Molekulargewicht 262 in drei Moleküle schließen.

Verreibt man den Körper in Wasser, so tritt auf Zusatz von Kalilauge oder Ammoniak ein intensiv stechender Geruch und eine Trübung auf, die von ausgeschiedenen öligen Tröpfchen herrührt. Die gleiche Erscheinung tritt auch beim kurzen Kochen mit Wasser ein, und zwar verflüchtigt sich das ölige Zersetzungsprodukt mit den Wasserdämpfen.

Um die Natur desselben kennen zu lernen, wurde eine Probe des Dibromderivates mit der zehnfachen Menge Wassers im Dampfstrome destilliert. Die Zersetzung ist in kurzer Zeit, in etwa 5 bis 10 Minuten, beendet und aus den trüben Destillaten scheiden sich farblose, schwere, ölige Tropfen ab. Ihre Ausbeute betrug etwa 60 % des Ausgangsmaterials. Da mit den zur Verfügung stehenden Mengen eine fraktionierte Destillation im Vakuum nicht ausführbar war, wurde der Körper direkt nach wiederholtem Waschen mit Wasser analysiert. Die Trocknung wurde zuerst im Vakuum über Schwefelsäure versucht (Probe I), wobei sich jedoch der Körper rasch verflüchtigt. Es wurde deshalb der Rest mit Chlorcalcium getrocknet (Probe II). Es ergaben:

Probe I. 0·1385 *g* nach dem Glühen mit Kalk etc. 0·2538 *g* AgBr.

Probe II. 0·1501 *g* nach dem Glühen mit Kalk etc. 0·2769 *g* AgBr.

Probe II. 0·2820 *g* gaben bei 15·5° und 729·7 *mm*: 15·0 *cm*³ N.

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$CHBr_2NO_2$	CBr_3NO_2
Br	77·99	78·51	73·06	80·54
N	—	5·98	6·41	4·71

Wie hieraus ersichtlich, liegen die gefundenen Zahlen zwischen den für Dibrom- und Tribromnitromethan berechneten. Daß der entstandene Körper vorwiegend aus letzterem besteht, geht daraus hervor, daß er zum größten Teil in konzentrierter Kalilauge unlöslich ist.

Der Zerfall des Dibromderivats in bromiertes Nitromethan stünde auch in guter Übereinstimmung mit der angenommenen Konstitution. Die vorwiegende Bildung von Tribromnitromethan hat seinen Grund in der Leichtigkeit, mit welcher unter gewissen Bedingungen vom Dibromnitroacetamid Brom abgegeben wird. Die Spaltung dürfte in der Weise vor sich gehen, daß primär wohl Dibromnitromethan entsteht:

$$\begin{matrix} CBr_2NO_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix} + H_2O = H.CBr_2NO_2 + CO_2 + NH_3,$$

daß sich dieses aber sofort mit noch unverändertem Dibromacetamid nach der Gleichung

$$HCBr_2NO_2 + \begin{matrix} CBr_2NO_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix} = CBr_3NO_2 + \begin{matrix} CHBrNO_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix}$$

umsetzt, wobei die Debromierung wahrscheinlich bis zum Nitroacetamid selbst vorschreitet. Es liegt darin eine Analogie zum Verhalten des bromierten Nitromalonamids vor.

b) **Das Monobromid.** Die Gewinnung dieses Körpers, dessen Darstellung in mehrfacher Beziehung von Interesse war, ist bisher auf direktem Wege nicht gelungen. Seine Darstellung wurde versucht, indem man zu einem Molekül Nitroacetamid in wässeriger Lösung sehr langsam etwas weniger als die

2 Atomen entsprechende Menge Brom zufügte. Die wässerige Lösung wurde wiederholt mit kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt; die hiebei erhaltenen Fraktionen durch wiederholtes Umkristallisieren aus siedendem Benzol weiter fraktioniert, ohne daß es jedoch gelungen wäre, zu dem fraglichen Körper zu gelangen. Der Hauptsache nach führt auch die sehr allmähliche Einwirkung von bloß 2 Atomen Brom zur Bildung des Dibromderivates. Das Monobromderivat scheint zwar, nach dem Schmelzpunkte einiger Fraktionen zu urteilen, auch vorhanden zu sein, jedoch nur in sehr geringen Mengen. Ebenso erfolglos wurde die Einwirkung von 2 Atomen Brom auf das Silbersalz des Nitroacetamids versucht. Dagegen gelang die Darstellung auf Grund der beim bromierten Methylnitroacetamid $\begin{array}{l} CONHCH_3 \\ | \\ CHBrNO_2 \end{array}$ gemachten Erfahrung, über welche im dritten Teil dieser Abhandlung berichtet werden wird. Gibt man zu einer absolut alkoholischen Lösung des Dibromnitroacetamids alkoholische Kalilösung im Überschuß, so tritt die oben beschriebene Spaltung unter Bildung von bromiertem Nitromethan ein. Setzt man aber das Kali zur stark verdünnten Lösung und in einer $1^1/_2$ Moleküle KOH nicht übersteigenden Menge, bei Gegenwart von Brom absorbierenden Mitteln, ganz allmählich hinzu, so fällt das Kaliumsalz des Monobromderivates als gelbliches kristallinisches Pulver aus. Am geeignetsten erwies sich der Zusatz von Harnstoff, den man etwa in der zehnfachen Menge der berechneten zusetzte. Wesentlich größere Ausbeuten erhält man durch Zersetzung mit größeren, etwa 2 oder mehr Molekülen KOH entsprechenden Mengen alkoholischer Lösung, sowie durch Zusatz von stärkeren Brombindemitteln, wie arseniger Säure. Die größere Ausbeute ist aber verbunden mit einer recht erheblichen Verunreinigung der Präparate. Schon bei Gegenwart von Harnstoff ist dem Körper (Präparat I) etwas von dem Kalisalz des vollständig debromierten Nitroacetamids beigemengt. Dieser Anteil ist aber, wie aus der Analyse hervorgeht, bei Verwendung von arseniger Säure ($^1/_4$ Molekül als Kaliumsalz in Gegenwart von 2 Molekülen KOH) bedeutend größer (Präparat II). Es ergaben:

$0 \cdot 1959\,g$ (Präparat I) $0 \cdot 08907\,g$ K_2SO_4.
$0 \cdot 2603\,g$ (Präparat II) $0 \cdot 1412\,g$ K_2SO_4.

	Gefunden		Berechnet für	
	Präparat I	Präparat II	$KC_2H_2BrO_3N_2$	$KC_2H_3O_3N_2$
K...........	20·42	24·36	17·70	27·52

Es empfiehlt sich deshalb unbedingt die Verwendung von Harnstoff und geringen Alkalimengen.

Die Reaktion geht nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CBr_2NO_2 \end{array} + 2\,KOH = \begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CKBrNO_2 \end{array} + KOBr + H_2O$$

vor sich. Trotz der Anwesenheit der genannten Bromabsorptionsmittel ist aber gleichzeitig nicht zu vermeiden, daß die intermediär gebildete unterbromige Säure einen Teil des Ausgangskörpers in Tribromnitromethan überführt.

Das erhaltene Kalisalz erwies sich in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nahezu unlöslich und ließ sich aus 70prozentigem Alkohol umkristallisieren, wobei es in mikroskopischen langen Wetzsteinformen ausfiel. Seine gelbliche wässerige Lösung gibt mit Bleiacetat und Silbernitrat, nicht aber mit Kupferacetat Fällungen. Beim Erhitzen tritt zuerst Schmelzen, dann Verpuffung unter Hinterlassung von Bromkalium ein.

Zur Darstellung der freien Verbindung schüttelt man die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte wässerige Lösung wiederholt mit Äther aus, der nach dem Verdunsten die Säure in Form weißer Nadeln zurückläßt. Sie zeigte einen Schmelzpunkt von 75 bis 76°, der nach dem Umkristallisieren aus Benzol auf 79° anstieg. Auch das umkristallisierte Präparat erwies sich noch nicht als ganz rein. Im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergaben mit Kalk geglüht etc.:

$0 \cdot 1704\,g$ Substanz $0 \cdot 1702\,g$ AgBr.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_3N_2Br$
Br.........	42·50	43·68

Dem Körper ist offenbar noch etwas Nitroacetamid beigemengt. Die Existenz und Zusammensetzung des Monobromderivates ist aber nicht zu bezweifeln, da ich beim analogen methylierten Derivate schon zu Präparaten gelangt bin, welche bei ihrer vollständigen Analyse Zahlen ergaben, die vollkommen einer einbasischen, ein Atom Brom enthaltenden Säure entsprechen. Da mit dem Körper eine Reihe weiterer Untersuchungen vorgenommen werden sollen, werde ich Gelegenheit haben, Analysendaten eines völlig reinen Produktes nachzuholen.

Die Tatsache, daß im Nitroacetamid ein oder zwei Atome Wasserstoff durch Brom ersetzbar sind, sowie daß das Monobromderivat eine einbasische Säure ist, steht in guter Übereinstimmung mit der für das Nitroacetamid angenommenen Konstitution. Fraglich bliebe nur, ob in dem einfach substituierten Produkte ein Nitro- oder ein Isonitroderivat vorliegt. Ist das erstere der Fall, so wäre das mit der Nitrogruppe verbundene Kohlenwasserstoffatom asymmetrisch und man müßte zwei Stereoisomere erwarten. Über die Leitfähigkeit wird später berichtet werden.

Besonderes Interesse gewinnt die Darstellung des Monobromkörpers durch die Beziehungen zur Fulminursäure. Diese wird von Nef und anderen als Cyannitroacetamid aufgefaßt, weil sie nämlich bei der Alkylierung ihres Silbersalzes mit Jodmethyl in die um ein Atom Sauerstoff ärmere Desoxyfulminursäure übergeht, deren Identifizierung als Cyanisonitrosoacetamid Nef auf synthetischem Wege gelungen ist. Dagegen scheiterten alle Versuche dieses Forschers, die Fulminursäure selbst durch Umsetzung des Cyanbromacetamides mit Silbernitrit zu gewinnen. Den somit noch ausständigen synthetischen Beweis für die Konstitution der Fulminursäure hoffe ich durch geeignete Umsetzung des Monobromnitroacetamides zu erbringen. Es ist wohl von vornherein aussichtsvoller, die Cyangruppe in den die Nitrogruppe bereits enthaltenden Komplex einzuführen, als den umgekehrten Weg einzuschlagen. Über diese synthetischen Versuche, deren Ausführung ich mir vorbehalte, werde ich besonders berichten.

5. Alkylierung des Nitroacetamids.

Im Gegensatz zum Nitromalonamid gelang es beim Nitroacetamid durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz die Alkylgruppe einzuführen. Es wurde zu diesem Zwecke sein fein zerriebenes Silbersalz in absolut äthyl- oder methylalkoholischer Suspension sowohl bei gewöhnlicher Temperatur anhaltend geschüttelt, als auch am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; in letzterem Falle tritt bei Anwendung von Äthylalkohol bereits partielle Zersetzung des Silbersalzes ein. Die Lösungsmittel wurden hierauf entweder bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum abdestilliert, zum Teil auch im Vakuum über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen, ohne daß es durch die verschiedenen Modifikationen gelungen wäre, die Ausbeute auch nur einigermaßen günstig zu gestalten. Im besten Falle wurde kaum $^1/_5$ der berechneten Menge und dies auch stets nur bei Versuchen im Kleinen erhalten. Da vollständige Umsetzung des Silbersalzes zu Jodsilber nachgewiesen ist, müssen durch sekundäre Reaktionen auch leichter flüchtige Produkte gebildet werden, denn nur einigemale ließen sich neben dem Methyläther noch geringe Mengen eines zweiten nicht flüchtigen Reaktionsproduktes isolieren (p. 380). Anscheinend die günstigsten Resultate ergibt anhaltendes Schütteln der methylalkoholischen Suspension. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibt das methylierte Produkt als gelbliche kristallinische Masse, die nach Auskochen mit etwas Äther und Umkristallisieren aus siedendem Benzol bei 108—110° unter Zersetzung schmilzt. Durch wiederholtes Umkristallieren aus absolutem Alkohol stieg schließlich der Schmelzpunkt auf 112°.

Der isolierte Körper ist in kaltem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol relativ schwer, in Äther und Benzol sehr schwer löslich und wird beim Umkristallisieren aus siedendem Wasser in langen weißen Nadeln erhalten. Er zeigt die Eigentümlichkeit, selbst in sehr geringen Mengen verstäubt lebhaft zum Niesen zu reizen. Die Analysen mehrerer, verschiedenen Darstellungen entstammender Präparate ergaben durchaus zu hohe Kohlenstoffzahlen, auch bei Verwendung nach wieder-

holtem Umkristallisieren. Substanz III wurde mit CuO gemengt verbrannt. Im Vakuum zur Konstanz getrocknet ergaben:

I. 0·1608 *g* Substanz 0·1850 *g* CO_2 und 0·0678 *g* H_2O.
0·1819 *g* bei 19·45° C und 729·6 *mm*: 39·5 *cm*³ N.
II. 0·1514 *g* Substanz 0·1748 *g* CO_2 und 0·0683 *g* H_2O.
III. 0·1687 *g* Substanz 0·1935 *g* CO_2 und 0·0841 *g* H_2O.

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	Mittel	$C_2H_3(CH_3)O_3N_2$
C	31·37	31·48	31·29	31·38	30·50
H	4·69	5·02	5·54	5·17	5·12
N	23·96	—	—	23·96	23·77

Da sich aus den Mittelzahlen die Atomverhältnisse $C_{3·06}H_{5·9}N_{2·0}O_{2·9}$ berechnen, so dürfen wir im vorliegenden Körper wohl das einfach methylierte Produkt $(C_2H_3N_2O_3)CH_3$ annehmen. In Übereinstimmung mit den Analysendaten stand das Ergebnis einer Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Äthylalkohol. Es ergab eine Lösung von

	Siedepunkterhöhung	Molekulargewicht
1·23% Gehalt	0·104°	136
1·45% »	0·129°	129
berechnetes	—	118

Der Körper erweist sich als völlig indifferente, sehr beständige Substanz, die auch mit starken Alkalien keine Salze zu bilden vermag. Ungefähr die Hälfte seines Stickstoffes ist mit Alkalien und Säuren in wässeriger Lösung als Ammoniak abspaltbar, jedoch geht die Abspaltung (in alkalischer Lösung) noch um vieles langsamer vor sich als beim nicht alkylierten Produkte. Er verhält sich somit in diesem Punkte wesentlich anders als die alkylierten Isonitrosoverbindungen (vgl. Abh. I. T. 1, p. 51). Aus dieser Eigentümlichkeit ist auch zu schließen, daß die substituierende Methylgruppe, wenn überhaupt, nur sehr schwierig durch Alkalien wieder abtrennbar ist, da sonst Werte erhalten werden müssen, die denen des nicht alkylierten Produktes (p. 359, Tab. I *a*) viel näher liegen würden. Bemerkens-

wert ist auch, daß nach längerer Einwirkung verdünnter Schwefelsäure beim Destillieren mit Kalilauge zunächst die einem Atom N entsprechende Menge Ammoniaks rasch übergeht, gleichzeitig jedoch noch eine weitere Umsetzung unter Abspaltung von Ammoniak stattfindet, die im gegebenen Falle im Verlaufe einer Stunde 21% der vorigen betrug. Zu den in den Tabellen II *a* und II *b* angeführten Versuchsergebnissen sei bemerkt, daß im Falle II *a* 1 Molekül des Methyläthers mit 79 Molekülen KOH in 66 Liter der Destillation im Dampfstrom unterworfen wurde; im Falle II *b* wurde 1 Molekül mit $^{50}/_{2}$ Molekülen H_2SO_4 in 50 Liter Wasser durch 187 Minuten im Dampfstrome destilliert, sodann mit Kali neutralisiert und mit 79 Molekülen KOH weiter destilliert. Hiebei gingen die folgenden Mengen Ammoniaks ins Destillat über.

Tabelle II *a*.

Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener N 1 Atom = 100	Destillationsdauer in Minuten	Abgespaltener N 1 Atom = 100
5	5·8	70	34·5
10	9·2	100	43·5
15	12·1	136	53·3
25	17·4	242	74·8
40	24·4	272	81·0

Tabelle II *b*.

Destillationsdauer mit KOH in Minuten	Abgespaltener N 1 Atom = 100
5	99·1
10	104·8
15	108·5
20	111·8
60	121·0

Die ungemein träge Entwicklung von Ammoniak bei der Einwirkung von Alkalien scheint es auszuschließen, daß dieses der Verseifung einer $CONH_2$-Gruppe entstamme. Es liegt nahe, hieraus entweder auf die Abwesenheit einer solchen zu schließen oder anzunehmen, daß durch Alkalien sofort eine Umlagerung bewirkt wird.

Die nähere Untersuchung des beschriebenen Alkylierungsproduktes wäre für die Kenntnis des Nitromalonamides und Nitroacetamides sehr wertvoll. Leider war es bisher nicht

möglich, den Körper in größerer Menge zu gewinnen, und es können infolgedessen über seine Konstitution vorläufig nur Vermutungen aufgestellt werden.

Das Naheliegendste ist es — falls wir bei der von mir vorläufig angenommenen Konstitution des Nitroacetamides bleiben — sein Alkylderivat als Isonitroester

$$\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ C = NOCH_3 \\ |\quad\ \ \| \\ H\quad\ O \end{array}$$

aufzufassen, der aus dem Silbersalze des Isonitroacetamides durch direkten Ersatz des Silbers durch die Alkylgruppe entstünde. Es wäre damit auch schon erklärt, warum dem Ester saure Eigenschaften völlig abgehen. Gegen diese Auffassung spricht aber, abgesehen von der Schwierigkeit der Ammoniakabspaltung, seine große Beständigkeit sowie der Umstand, daß er stets nur in geringer Ausbeute erhältlich war. Es ist ja nicht einzusehen, warum sich dieser Körper, da ihm wirklich eine so große Beständigkeit eigen ist, bei einer so glatten Reaktion, wie es die direkte Umsetzung von Silbersalzen mit Jodalkylen ist, nur in so geringen Mengen bildet. Nun liegt theoretisch, ähnlich wie bei den Syn- und Antioximen, wohl die Möglichkeit einer Isomerie vor, da an das mit dem Stickstoff doppelt gebundene Kohlenstoffatom zwei verschiedene Gruppen angelagert sind. Man könnte annehmen, daß von diesen beiden Isomeren das eine infolge seiner geringen Beständigkeit nicht isolierbar wäre. Den isomeren Äthern müßten auch zwei isomere Salzreihen entsprechen; und die verschiedenen, zum Teil höchst geringen Ausbeuten wären darauf zurückzuführen, daß das jeweilig verwendete Silbersalz mehr oder weniger von der das stabile Alkylderivat liefernden Modifikation enthalte. Nun weisen einige Beobachtungen in der Tat darauf hin, daß dem Silbersalze des Nitroacetamides ein isomeres Salz beigemengt ist. Die Erfahrungen sind jedoch noch nicht ausreichend, um diese eventuelle Isomerie in der oben erwähnten Weise zu begründen. Überdies wäre es nicht erklärlich, warum

der Hauptgrund für die Unbeständigkeit eines Isonitroesters, die intramolekulare Oxydation, nicht für beide Formen in gleichem Maße gelten sollte.

Mit nicht geringeren Schwierigkeiten ist die Annahme verbunden, daß in dem isolierten Alkylderivate ein echter Nitrokörper, nämlich das α-Nitropropionsäureamid

$$\begin{array}{c} CONH_2 \\ | \\ H-C-NO_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

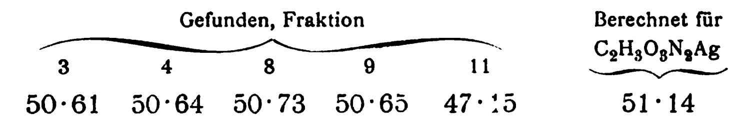
vorliege. Seine Bildung aus einem Salze eines Isonitrokörpers ist zwar durch Annahme einer mit der Alkylierung verbundenen partiellen Umlagerung ganz gut verständlich, es müßte aber aller Voraussicht nach durch Alkalien zu einem Isonitrokörper isomerisiert werden können und somit diesen gegenüber saure Eigenschaften zeigen. Solche gehen aber, wie erwähnt, unserem Körper vollständig ab.

Es bleibt somit nur die Annahme übrig, daß entweder mit der Alkylierung des Isonitroacetamidsilbers, insoweit beständige Produkte gebildet werden, eine vorläufig noch unbekannte Umlagerung verbunden sei, oder daß schon dem Ausgangskörper eine andere als die supponierte Konstitution zukomme. Zur Entscheidung dieser Frage wird die Spaltung des Methylderivates durch Alkalien und Säuren und vor allem seine Reduktion näher verfolgt werden. Letztere müßte ja sofort darüber entscheiden, ob wir es mit einem Derivat der Essigsäure oder der Propionsäure zu tun haben.

Von dem oben erwähnten Gesichtspunkte aus wurde auch die Frage untersucht, ob das Nitroacetamid zwei Reihen isomerer Salze zu bilden vermag. Da sich das Silbersalz gut isolieren läßt, wurde versucht, durch fraktionierte Fällung eine Trennung zu bewirken. Zu dem Zwecke wurden 11·5 *g* rohes mit Alkohol gewaschenes Ammoniumsalz des Nitroacetamides in konzentrierter kalter wässeriger Lösung mit Silbernitrat in elf Fraktionen gefällt. Die ersten Fraktionen waren nahezu weiß, die späteren immer stärker gelb gefärbt. Dagegen war in

ihrer Zusammensetzung bis auf die letzte Fraktion kein Unterschied zu konstatieren und diese war nur in geringer Menge und erst nach längerem Stehen in der Kälte ausgefallen. Die luftrockenen Präparate verloren im Vakuum nichts an Gewicht bis auf Fraktion 11, die bei gewöhnlicher Temperatur 3·57% Gewichtsverlust zeigte. Es ergaben von

Fraktion	3: 0·1886 *g*	Substanz	0·1268 *g* AgCl.
»	4: 0·2064 *g*	»	0·1389 *g* AgCl.
»	8: 0·2119 *g*	»	0·1426 *g* AgCl.
»	9: 0·1743 *g*	»	0·1175 *g* AgCl.
»	11: 0·1736 *g*	»	0·1087 *g* AgCl.



Gefunden, Fraktion					Berechnet für $C_2H_3O_3N_2Ag$
3	4	8	9	11	
50·61	50·64	50·73	50·65	47·15	51·14

Daß den gelben (späteren) Fraktionen tatsächlich die obige Zusammensetzung zukommt, bestätigte eine Elementaranalyse der Fraktion 9. Es ergaben hievon

0·2521 *g* Substanz 0·1099 *g* CO_2 und 0·0311 *g* H_2O.
0·2427 *g* Substanz bei 14·6° und 741·1 *mm* : 14·6 cm^3 N.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_3N_2Ag$
C........	11·89	11·38
H	1·37	1·43
N........	13·65	13·31
Ag.......	50·73	51·14

Zur weiteren Charakterisierung des gelben und weißen Salzes wurde deren Löslichkeit in Wasser bestimmt und zu dem Zwecke ein großer Überschuß der Salze mit Wasser bei 20° durch mehrere Stunden geschüttelt, hierauf ein gewogener Teil der Lösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet und bis zur Gewichtskonstanz darin belassen. Die Bestimmungen ergaben

1 Teil weißes Salz löslich in ....306 Teilen Wasser,
1 Teil gelbes Salz löslich in ....151 Teilen Wasser.

Das gelbe Salz ist somit ungefähr doppelt so leicht löslich als das weiße, weshalb es ja auch bei der Fraktionierung später ausfällt.

Es wurden ferner aus beiden Salzen durch Umsetzen mit etwas weniger als der berechneten Menge Salzsäure die freien Verbindungen dargestellt; deren wässerige Lösungen wurden im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet und die Rückstände umkristallisiert. Es konnten aber weder im Zersetzungspunkte noch in der Löslichkeit beider Produkte nennenswerte Unterschiede wahrgenommen werden.

Diese letztere Beobachtung würde ihre Erklärung durch die Annahme finden, daß bei der Zerlegung der Silbersalze eine Isomerisierung des Isonitrokörpers in den Nitrokörper stattfindet, von welch letzterem natürlich nur eine Modifikation möglich wäre. Ich möchte aber aus diesen Beobachtungen vorläufig keine weiteren Schlüsse ziehen, da es mir nur einige Male gelungen ist, die gelbe Modifikation zu erhalten. Ihre Bildung scheint begünstigt zu werden, wenn man die stark konzentrierte wässerige Lösung, welche bei der Einwirkung von Ammoniak auf Nitromalonamid erhalten wird, längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei man, um Zersetzungen möglichst vorzubeugen, öfters Ammoniak zusetzen muß.

Außer dem früher beschriebenen Methylderivate wurde bei der Alkylierung mit Jodmethyl zwar nicht als regelmäßiger Begleiter, aber doch bei mehreren Darstellungen ein zweites Produkt erhalten. Seine Zusammensetzung konnte noch nicht genau ermittelt werden, wohl aber ließ sich diese für ein Derivat bestimmen, welches aus ihm durch eine einfache Spaltung erhalten wurde. Darnach ist es zweifelhaft, ob das zweite Alkylierungsprodukt überhaupt direkt dem Nitroacetamid entstamme. Trotz vielfacher Versuche ist mir bisher die Feststellung seiner Muttersubstanz nicht gelungen. Es wurden zu dem Zwecke wiederholt auch die Mutterlaugen, welche bei der Darstellung größerer Mengen Nitroacetamides resultierten, mit Silbernitrat fraktioniert gefällt, die erhaltenen Silbersalze analysiert, aus ihnen die freien Verbindungen isoliert und mit

denselben Alkylierungsversuche angestellt, ohne daß aber dabei sichere Resultate gewonnen werden konnten. Ich beschränke mich daher vorläufig auf eine Beschreibung der erhaltenen Verbindungen.

Das fragliche Alkylierungsprodukt ist selbst in kochendem Methyl- und Äthylalkohol schwer löslich und läßt sich dadurch von dem beigemengten Methylester trennen. Durch wiederholtes Auskochen der erhaltenen Präparate mit absolutem Methylalkohol wurde schließlich eine bei 250 bis 255° unter Zersetzung schmelzende Substanz erhalten, die noch zweimal aus 60 prozentigem Alkohol umkristallisiert wurde. Sie blieb im Vakuum gewichtskonstant und ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0·1665 *g* lieferten 0·1641 *g* CO_2 und 0·0421 *g* H_2O.
0·1403 *g* lieferten bei 18·15° und 730·1 *mm*: 36·4 cm^3 N.

	Gefunden
C	26·88
H	2·81
N	28·88

Diese Daten führen zu so komplizierten Formeln (etwa C_{15}), daß man wohl annehmen muß, der vorliegende Körper sei nicht einheitlich. Das Atomverhältnis berechnet sich nämlich zu $C_1H_{1\cdot25}N_{0\cdot92}O_{1\cdot16}$. Es darf aus demselben geschlossen werden, daß den Hauptanteil ein Körper ausmacht, in dem sich $\frac{C}{N}=\frac{1}{1}$ verhält und daß diesem geringe Mengen eines solchen von größerem Kohlenstoff-Stickstoffverhältnis beigemengt sind. Da nun dem Ausgangskörper — dem Nitromalonamid bzw. Nitroacetamid — auch das Verhältnis 1:1 eigen ist, so geht daraus hervor, daß beim Alkylierungsprozeß ein Teil der angewandten Silberverbindung mit Jodmethyl nicht unter bleibendem Eintritt einer Methylgruppe reagiert. Vielleicht findet auch hier intramolekulare Oxydation eines methylierten Zwischenproduktes unter Abspaltung von Alkylkohlenstoff statt, da das Verhältnis $\frac{C}{O}=\frac{1}{1\cdot15}$ gefunden wurde, während dem Nitroacetamid das Verhältnis $\frac{1}{1\cdot5}$ zukommt.

Obwohl dieser Körper seiner Bildung nach kein Ammoniumsalz sein kann, zeigt er die bemerkenswerte Eigenschaft, mit Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung einer starken Säure zu reagieren. Da aber die Abspaltung von Ammoniak mit einer nur unbedeutenden Veränderung des Verhältnisses $\frac{C}{O}\left(\text{von } \frac{1}{1\cdot 15} \text{ zu } \frac{1}{1\cdot 28}\right)$ verbunden ist, ist es sehr fraglich, ob sie durch die Verseifung einer $CONH_2$-Gruppe bewirkt wird.

Zur Spaltung verwendet man zweckmäßig Kalilauge, da das Kalisalz der gebildeten Säure schwieriger löslich ist als das Natriumsalz. Man setzt zu dem mit Wasser angeriebenen Körper etwas mehr als die berechnete Menge nicht zu verdünnter Kalilauge[1] (auf 1 *g* die 6 bis 7 cm^3 *n*-KOH entsprechende Menge), läßt einige Zeit stehen und saugt dann das weiße Kalisalz ab. Dasselbe ist in konzentriertem Alkohol auch beim Kochen fast unlöslich, in verdünntem und im Wasser in der Kälte schwierig, in der Hitze leichter löslich und läßt sich am besten aus 50prozentigem Alkohol umkristallisieren. Silbernitrat fällt aus seiner selbst sehr verdünnten wässerigen Lösung ein schwer lösliches Salz in feinen weißen Nädelchen, das beim Erhitzen lebhaft verpufft. Dasselbe wurde zur Feststellung der Zusammensetzung und Basizität der Säure verwendet. Von der im Vakuum gewichtskonstanten Substanz ergaben:

0·1259 *g*: 0·0625 *g* AgCl.
0·2050 *g*: 0·1263 *g* CO_2 und 0·0217 *g* H_2O.
0·1379 *g*: bei 18·2° und 723·1 *mm* 19·2 cm^3 N.

	Gefunden	Berechnet für $AgC_4H_4O_5N_3$
C	16·80	17·02
H	1·18	1·43
N	15·31	14·93
Ag	38·01	38·27

[1] Dem hiebei auftretenden Geruch nach Ammoniak war stets noch ein anderer, an Pyridin und Methylamin erinnernder beigemengt. Derselbe ist vielleicht auf die Zersetzung jener Verbindung zurückzuführen, die dem zweiten Alkylierungsprodukte hartnäckig beigemengt ist.

Es wurde somit aus dem fraglichen Alkylierungsprodukte eine einbasische Säure von der Formel $C_4H_5N_3O_5$ abgespalten. Zur Isolierung der freien Verbindung wurde das Silbersalz in Wasser aufgeschlämmt, mit Salzsäure zerlegt und das abgesaugte Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Es hinterblieb eine weiße Kristallmasse, die leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Chloroform löslich war. Aus der alkoholischen Lösung mit Äther gefällt, wurde der Körper in kompakten kleinen Drusen erhalten, die bei 101° unter Zersetzung schmolzen. Seine saure Natur ist sehr ausgeprägt, indem er Carbonate zerlegt und in wässeriger Lösung schon mit den Salzen der Mineralsäuren (Silbernitrat, Bleinitrat, Kupfersulfat) die entsprechenden schwer löslichen Salze abscheidet. Diese zeigen, ebenso wie das in Wasser relativ schwer lösliche Baryum- und Kaliumsalz, recht charakteristische Kristallformen. Mit einem der bisher beschriebenen Körper von gleicher Bruttoformel ist er nicht identisch.

Um seine Bildungsweise aus dem zweiten Alkylierungsprodukte einigermaßen aufzuklären, wurde noch ermittelt, ob und wie viel Ammoniak bei dessen Spaltung gebildet wird. Zu dem Zwecke wurden 0·5860 *g* desselben, wie oben beschrieben, mit Kalilauge behandelt, das abgesaugte Filtrat und die Waschflüssigkeit im Dampfstrome destilliert und das Destillat titriert. Der verbrauchten Säuremenge (28·1 cm^3 $^1/_{10}$ n-HCl) entsprechen 23·4$^0/_0$ des gesamten Stickstoffgehaltes des gespaltenen Körpers. Die dabei eintretende Bildung von Ammoniak ließ sich in der Weise konstatieren, daß das neutralisierte Destillat eingeengt, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und hievon ein aliquoter Teil neuerdings der Destillation mit Kali unterworfen wurde. Dabei wurden für das aus 0·1013 *g* Substanz erhaltene Destillat 18·50 cm^3 $^1/_{10}$ n-HCl verbraucht (entsprechend 0·0990 *g* NH_4Cl). Es ist dadurch nachgewiesen, daß bei der Einwirkung von Alkalien auf das zweite Alkylierungsprodukt gerade der vierte Teil seines Stickstoffgehaltes, und zwar als Ammoniak ausgespalten wird, und daß (in Anbetracht der Zusammensetzung der abgespaltenen Säure) sein Molekül gleichfalls 4 Atome Kohlenstoff und wahrscheinlich 4 Atome Stickstoff enthält. Vielleicht wird

es durch das Studium des Spaltungskörpers gelingen, die Konstitution des zweiten Alkylierungsproduktes aufzuklären.

6. Reduktion des Nitroacetamids.

Wesentliche Aufschlüsse über die Konstitution des bei der Spaltung von Nitromalonamid erhaltenen Körpers sind durch des letzteren Reduktion nur in einem Falle zu erwarten. Liegt wirklich Nitroacetamid vor, so muß bei seiner energischen Reduktion Amidoessigsäure entstehen, deren Bildung aber an und für sich nur ein Beweis wäre, daß das eine der Stickstoffatome mit dem einer Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatome fest verbunden sei. Weitere Details der Konstitutionsfrage blieben aber dadurch ungelöst. Ich habe die Untersuchung auch auf diese Reaktion ausgedehnt, weil zunächst die zu erwartenden Zwischenprodukte von Interesse waren: gemäßigte Reduktion könnte unter geeigneten Bedingungen einerseits zu dem noch unbekannten Isonitrosoacetamid, andrerseits zur *N*-Hydroxylaminoessigsäure führen, die bisher nur auf sehr umständlichem Wege erhalten worden ist. Außerdem sind in dem Falle, daß die Zurückführung auf Amidoessigsäure nicht gelingen sollte, immerhin wichtige Schlüsse rücksichtlich der Konstitution des Nitroacetamides zu ziehen. Ich habe vorläufig die folgenden orientierenden Versuche über die Reduktion in saurer Lösung mit metallischem Zinn und Zinnchlorürlösung ausgeführt.

a) Durch einmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigtes Ammoniumsalz des Nitroacetamides wurde in wenig Wasser gelöst und innerhalb dreier Stunden allmählich Zinnfolie und Salzsäure in solchen Mengen zugefügt, daß im ganzen die eineinhalbfache Menge der zur völligen Reduktion nötigen in Anwendung kam. Nach weiterem fünfstündigen Stehen wurde von ungelöstem Zinn abfiltriert, Filtrat und Waschwässer vom Zinn durch Schwefelwasserstoff befreit, im Wasserbade bei gelinder Wärme eingedunstet und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der hiebei ungelöst gebliebene Rückstand war nahezu reines Chlorammonium und enthielt insbesondere keine Amidoessigsäure. Die alkoholische Lösung hinterließ nach dem Verdunsten einen weißen, sehr

hygroskopischen, kristallinischen Rückstand, der schon bei gewöhnlicher Temperatur Fehling'sche Lösung kräftig reduzierte, sich von Hydroxylamin aber durch sein Verhalten gegen Kupferacetat unterscheidet. Salzsaures Hydroxylamin gibt nämlich sowohl in neutraler verdünnter wässeriger Lösung, wie auch in Gegenwart freier Salzsäure mit Kupferacetat eine kristallinische weißliche Fällung aus mikroskopischen mehr oder weniger gut ausgebildeten tetraedrischen Formen (vermutlich Kupferchlorür), während das erhaltene Produkt sehr charakteristische Büschel von ungemein feinen Nadeln liefert.

Die Identität dieses Reduktionsproduktes ließ sich noch nicht feststellen, doch dürfte wohl ein Hydroxylaminderivat vorliegen. Da nach den folgenden Versuchen die Anwesenheit von β-Methylhydroxylamin ausgeschlossen ist, ist die Annahme einer Hydroxylaminosäure naheliegend. Ob sie mit *N*-Hydroxylaminoessigsäure identisch ist, ist fraglich, da bei energischer Reduktion Amidoessigsäure vorläufig nicht nachgewiesen werden konnte.

b) Nitroacetamid ist, wie p. 365 ausgeführt wurde, durch konzentrierte Salzsäure leicht spaltbar, wobei die beiden in ihm enthaltenen Kohlenstoffatome getrennt als Kohlensäure und Ameisensäure austreten. Es wäre deshalb möglich, daß unter den Bedingungen der Reduktion bei Gegenwart von Säure gleichfalls eine Abspaltung der $CONH_2$-Gruppe stattfände, wodurch die Möglichkeit für die Bildung der Reduktionsprodukte des Nitromethans gegeben wäre. Dieses liefert nun nach V. Meyer und E. Hoffmann[1] bei gemäßigter Reduktion in saurer Lösung Methylhydroxylamin, das ebenso wie Hydroxylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur Fehling'sche Lösung reduziert. Seine Identifizierung ist aber ungemein schwierig, da aus ihm leicht faßbare Derivate nicht erhältlich sind und das von V. Meyer isolierte salzsaure Salz äußerst hygroskopisch und nur auf sehr umständliche Weise von den ihm stets beigemengten Salzen des Ammoniaks und Methylamins zu trennen ist. Dieser Körper wird aber bei energischer Einwirkung starksaurer Zinnchlorürlösung in der Hitze zu

[1] Berl. Ber., *24*, 3528.

Methylamin reduziert. Lag daher im erwähnten Reduktionsprodukte des Nitroacetamids Methylhydroxylamin vor, so mußte bei gesteigerter Einwirkung des Zinnchlorürs Methylamin gebildet werden.

Dieser Nachweis wurde auf doppeltem Wege versucht, sowohl qualitativ, als auch durch quantitative Bestimmung des nach energischer Reduktion durch Alkalien abspaltbaren Stickstoffs. Zu letzterem Zwecke wurden 0·1 *g* reinen Nitroacetamides zunächst wie bei *a* (p. 384) reduziert, hierauf die Reduktionsflüssigkeit mit einem Überschuß von Zinn und Salzsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Endlich wurde nach Übersättigung mit Kali im Dampfstrome destilliert und das Destillat titriert. Es wurde hiebei 9·94 cm^3 $^1/_{10}$ n-HCl verbraucht, was einer Abspaltung von 1·03 Atomen N entspricht. Zur Bestätigung dessen wurde noch 0·1102 *g* reines Ammoniumsalz mit der dreimal so großen Menge starksaurer Zinnchlorürlösung, als der berechneten entsprach, durch $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, nachdem vorher eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur digeriert worden war. Die Reduktionsflüssigkeit in der gleichen Weise wie früher behandelt ergab ein Destillat, für das 19·52 cm^3 $^1/_{10}$ n-HCl verbraucht wurden, entsprechend einer Abspaltung von 2·15 Atomen N. Der qualitative Nachweis wurde zugleich mit der Untersuchung verbunden, ob die energische Reduktion etwa zur Bildung von Amidoessigsäure führe. Nach Abscheidung des Zinns aus der Reduktionsflüssigkeit wurde diese eingedunstet; der eine Teil des Rückstandes wurde in der bekannten Weise mit Kupferhydroxyd, sowie mit Bleihydroxyd auf Amidoessigsäure untersucht, der andere Teil mit absolutem Alkohol extrahiert und der in Lösung gegangene Anteil auf Methylamin geprüft. Es konnte keiner der beiden Körper aufgefunden werden.

Dadurch ist wohl mit Sicherheit nachgewiesen, daß bei gemäßigter Reduktion Methylhydroxylamin nicht entsteht, denn in diesem Falle hätte die energische Reduktion zur Bildung des leicht erkennbaren Methylamins und zur Abspaltung zweier Atome Stickstoff führen müssen. Der negative Ausfall der Probe auf Amidoessigsäure würde auch die Bildung

von *N*-Hydroxylaminoessigsäure ausschließen. Doch möchte ich diesen letzteren Befund, aus welchem für die Konstitution des Nitroacetamides sehr wichtige Folgerungen zu ziehen wären, solange nicht als endgültig betrachten, bevor ich nicht größere Mengen dieses Körpers der Reduktion unterzogen habe.

Es ist zu vermuten, daß die Reduktion in alkalischer Lösung zu anderen Produkten führen wird und ich hoffe, durch gemäßigte Einwirkung derartiger Agentien vor allem zum Isonitrosoacetamid zu gelangen.

Meine Versuche, auf synthetischem Wege zum Nitroacetamid zu gelangen, waren bisher erfolglos. Ich habe sowohl auf den nach Forcrand[1] und Steiner[2] dargestellten Nitroessigester wässeriges und alkoholisches Ammoniak in der Kältemischung, bei gewöhnlicher Temperatur und (im geschlossenen Rohr) bei 100° einwirken lassen, als auch die Umsetzung von Bromacetamid mit Silbernitrit unter verschiedenen Bedingungen versucht, ohne aber dabei die Bildung des aus Nitromalonamid erhaltenen Körpers zu beobachten. Ich werde die synthetischen Versuche auf dem letzteren Wege fortsetzen, und auch die Oxydation des Isonitrosoacetamides studieren, die vielleicht zu dem gewünschten Ergebnis führen wird. Der letztere Körper dürfte durch geeignete Spaltung des Isonitrosomalonamides sowie auf synthetischem Wege durch Amidierung des Isonitrosoessigesters zu erhalten sein.

Die bisherigen Ergebnisse dieser Untersuchung zusammenfassend, müssen wir sowohl das Nitromalonamid als auch das aus ihm abgespaltene Nitroacetamid als Verbindungen mit ausgesprochen desmotropem Charakter auffassen. Ihr Verhalten gegenüber Brom, die Eigenschaften der Bromderivate und deren Zurückführbarkeit auf Nitromethan zeigen, daß sie

[1] Compt. rend., *88*, 974.

[2] Berl. Ber., *15*, 2.

einerseits als echte Nitrokörper zu reagieren im stande sind, während ihre saure Natur gegenüber Alkalien, ihr Verhalten bei der Alkylierung, sowie die Umwandlung des einen der beiden Körper in ein Isonitrosoderivat noch auf eine zweite den Isonitrokörpern ähnliche Form hinweist. Ob der letzteren wirklich jene den bisher bekannten Isonitrokörpern zugeschriebene Struktur zukomme und in diesem Falle die abweichenden Eigentümlichkeiten unserer Verbindungen auf anderweitige Umlagerungen zurückzuführen sind, oder ob die Isonitrostruktur in unserem Falle überhaupt modifiziert ist, bleibt vorläufig noch fraglich. Die Untersuchungen werden weitergeführt.

Für die bereitwillige Unterstützung und rege Förderung dieser Arbeit möchte ich Herrn Professor K. B. Hofmann, in dessen Institut diese Untersuchung ausgeführt wird, meinen wärmsten Dank aussprechen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten **Abteilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere, sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIII. BAND. VI. HEFT.

JAHRGANG 1904. — JUNI.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 4 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1904.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 6. Heftes, Juni 1904 des CXIII. Bandes, Abteilung II b der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Preis des ganzen Heftes: 4 K — h = 4 Mk. — Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIII. BAND. VI. HEFT.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Zum Begriffe der chemischen Valenz

von

Dr. **Jean Billitzer.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jänner 1904.)

In letzter Zeit mehren sich die Versuche,[1] der Valenzlehre etwas von dem Unbefriedigenden und Unzureichenden zu nehmen, dessen sie voll ist und indem sich das Interesse der Chemiker auf den Ausbau dieses leitenden Prinzips konzentriert, werden die verschiedensten Richtungen eingeschlagen, der Lösung des Problems näher zu kommen. In fast allen Versuchen herrscht aber die Tendenz vor, die Valenz der Elemente als eine konstante Größe zu betrachten, die Verbindungen, in denen sich die Elemente mit geringerer Anzahl von Affinitäten beteiligen, als ungesättigt hinzustellen, also ein unveränderliches Sättigungsvermögen vorauszusetzen und Gründe zu finden, warum es sich in speziellen Fällen nicht voll betätigt.

Darnach müßte jedes Element eine prädominierende Valenz besitzen, unter allen Umständen alle seine Affinitätseinheiten zu betätigen suchen und die Bildung der gesättigten Verbindung sollte mit größter Abnahme der freien Energie erfolgen. Dies wäre aber nur möglich, wenn die chemische Affinität etwa mit Gravitationskräften oder überhaupt mit Energieäußerungen Ähnlichkeiten aufweisen würde, die von der Temperatur unbeeinflußt bleiben. Da aber die Arbeit, welche

[1] Vergl. Abegg, Videnskabs selskabets Skrifter No 12, Kristiania 1902. — Spiegel, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, *29*, 365. — Hinrichsen, Zeitschr. f. phys. Chemie, *39*, 304 (1902). — Thiele, Lieb. Ann. *306*, 87, *308*, 213. — Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, *20*, 453. — Werner, Lieb. Ann. *322*, 261 (1902). — Abegg, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, *39*, 330 (1904).

bei einer chemischen Verbindung gewonnen werden kann und die Konstitution der Verbindung eine Funktion der Temperatur ist, bei welcher sie sich abspielt, kann man von keiner prädominierenden Valenz sprechen.

Selbst die eifrigsten Vertreter der konstanten Valenz werden sich ja kaum dazu verstehen, Kohlenstoff bei hoher Temperatur als vierwertig anzusprechen, wenn sie beobachten, daß unter diesen Verhältnissen nur Verbindungen entstehen, in denen der Kohlenstoff zwei Valenzen ausübt, Verbindungen des vierwertigen Kohlenstoffes aber in die des zweiwertigen übergehen. So bildet sich bei genügend hoher Temperatur quantitativ Kohlenoxyd aus Kohlensäure und es entsteht Acetylen aus Methan, Äthan, Äthylen etc.

Ist man aber dadurch gezwungen, die Valenz als etwas Wechselndes aufzufassen, so könnte es scheinen, als hätte dieser Begriff überhaupt die Existenzberechtigung verloren und als hieße es nur den Ausdruck des Gesetzes der multiplen Proportionen in einem Worte zusammenzufassen, wenn man von einer variablen chemischen Valenz spricht.

Diesem Vorwurfe wird man aber entgehen, wenn man eine Gesetzmäßigkeit für den Wechsel der Valenz findet, die mehr auszusagen vermag als das Gesetz der multiplen Proportionen für sich allein.

I.

Vom Standpunkte der Thermodynamik und dem Gesetze der multiplen Proportionen müssen wir jeder nur denkbaren chemischen Verbindung auch eine bestimmte Existenzfähigkeit zusprechen, wenn wir nur die Bedingungen realisieren können, unter denen sie sich bildet. Der Valenz eines elementaren Atomes ist a priori keine Grenze gesetzt, doch wird die Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer Verbindung, in welcher einem Elemente eine sehr große Valenz zukommt, sehr klein.

Vermag ein Element mit einem zweiten unter bestimmten Verhältnissen mehrere Verbindungen in mehreren Valenzstufen zu liefern, so können sie gleichzeitig entstehen und nebeneinander bestehen, wenn die Arbeiten, die bei ihrer

Bildung gewonnen werden können, nicht allzu verschieden sind. So bildet sich Kohlenoxyd neben Kohlensäure bei Temperaturen von 2000 bis 4000° aus den Elementen und es stellt sich ein bestimmter Gleichgewichtszustand her, der durch Druck (Konzentration) und Temperatur bestimmt ist. Der Kohlenstoff betätigt sich also gleichzeitig in zwei Valenzstufen und es hat nur dann einen Sinn, ihm eine bestimmte Valenz zuzuschreiben, wenn die Bildung von CO_2 oder die von CO vollständig oder zumindestens besonders bevorzugt ist. Unterhalb 1500° und 0·001 Atm. entfaltet der Kohlenstoff dem Sauerstoff gegenüber vier Valenzen, oberhalb 4000° bei demselben Drucke übt er nur mehr zwei Valenzen aus (vorausgesetzt, daß O mindestens zweiwertig bleibt), während er etwas über 2000° bei demselben Druck ebensogut als zweiwertiges wie als vierwertiges Element in Aktion tritt.

In ähnlicher Weise bildet sich im Flammenbogen zwischen Kohlenelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre Acetylen, während Methan, Äthan, Äthylen etc. unter denselben Bedingungen in Acetylen übergehen. Bei niedereren Temperaturen sind wieder die Verbindungen des vierwertigen Kohlenstoffes die beständigsten und sie bilden sich aus Acetylen, wenn man die Gase mit Wasserstoff gemengt über Platinschwamm leitet, Acetylen mit Reduktionsmitteln behandelt oder sie der elektrolytischen Reduktion unterwirft. Ja, es fragt sich, ob Calciumcarbid z. B. nicht im Momente des Entstehens als eine Verbindung des einwertigen Kohlenstoffes anzusehen ist, die erst später in ein typisches Acetylenderivat übergeht.

Jedenfalls sind sowohl CaC_2 wie C_2H_2, CO, CS u. s. f. bei den Temperatur- und Druckverhältnissen, unter denen sie die stabilsten Verbindungen sind, unbedingt auch als gesättigte[1] Verbindungen anzusehen. Ungesättigt werden sie erst bei tieferen Temperaturen, wenn der Kohlenstoff, den sie enthalten, wieder vier Valenzen

[1] Denn gesättigt muß man eine Verbindung nennen, die aus zwei Elementen besteht, sobald von dem einen Elemente nichts mehr aufgenommen werden kann. Dieses Verhältnis ändert sich mit der Temperatur; Acetylen addiert Wasserstoff bei Zimmertemperatur, nicht aber bei 4000°.



zu betätigen sucht.[1] Und es ist wohl möglich, daß bei der Temperatur des Lichtbogens CH Moleküle beständig sind, die bei der raschen Abkühlung im Momente des Verlassens der Funkenstrecke nach dem Gesetze der Reaktionsstufen die nächstliegende Verbindung, das heißt die bei tieferer Temperatur nächst beständigere Stufe: C_2H_2 liefern. Dies ist zwar rein hypothetisch, sicher aber ist Acetylen bei den Versuchsverhältnissen, bei denen es die beständigste Kohlenstoff-Wasserstoffverbindung vorstellt, $\overset{II}{C}H—\overset{II}{C}H$ zu schreiben, denn die Charakteristika der doppelten Bindung, z. B. die Additionsfähigkeit geht ihm dort ab.

Erst bei tieferen Temperaturen kann es den Charakter einer ungesättigten Verbindung erlangen. Unter den freilich noch kaum bekannten Bedingungen, unter welchen Kohlenstoff dreiwertig ist,[2] ginge es dann in HC = HC endlich in HC ≡ CH über.[3]

Bekanntlich ist die Chemie des Kohlenstoffes die der zahllosen instabilen Verbindungen, welche ihre relative Beständigkeit der Reaktionsträgheit des Kohlenstoffes verdanken. Dieser Trägheit ist es auch zuzuschreiben, daß Acetylen beim Abkühlen nicht spontan in Methan und Kohlenstoff zerfällt, sondern nur sehr reaktions- und additionsfähig wird. Es bleibt aber zunächst noch offen, ob die Affinitätseinheiten, die kontinuierlich beim Abkühlen hinzutreten, freibleiben oder durch die doppelte respektive dreifache Bindung gegen Kohlenstoff abgesättigt werden.

---

[1] Abegg erwähnt schon l. c. p. 5 vorübergehend, daß die Valenz von Druck und Temperatur beeinflußt werden dürfte; er führt die Vorstellungen, die er sich darüber bildet, nicht aus und geht sofort auf andere Fragen über, aus deren Erörterung hervorgeht, daß sich seine Ansichten mit den hier geäußerten durchaus nicht decken und sie zur Hauptsache auf dem Atombegriffe fußen.

[2] Vielleicht wird man diese Versuchsbedingungen durch das Studium der Dissoziation des C_2H_4 bei höheren Temperaturen bestimmen können.

[3] Ich möchte hier nochmals betonen, daß ich im Acetylen bei Zimmertemperatur eine Verbindung des vierwertigen Kohlenstoffes sehe, bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens die Existenz vierwertiger Kohlenstoffatome aber kaum für möglich halte.

Hinrichsen[1] glaubt an die Möglichkeit freier Valenzen, hält die Maximalvalenz für konstant und schreibt Acetylen:

$$\overset{|}{\underset{|}{HC}}-\overset{|}{\underset{|}{CH}}.$$

Diese Ansicht läßt sich zwar rechtfertigen, wenn man davon ausgeht, daß die Maximalvalenzen unveränderliche Größen sind. Da sie uns aber die großen Vorteile nimmt, welche die Einführung dreifacher Bindungen für die organische Chemie besitzt und sie dem »chemischen Gefühle« unbedingt widerspricht (wäre es doch kaum denkbar, daß Acetylen neben Sauerstoff, Wasserstoff etc. beständig sein könnte, es wäre nicht einzusehen, warum bei der Addition nicht Moleküle $\overset{IV}{H_3C}-\overset{III}{CH_2}$ entstehen können oder $\overset{III}{CH_2}$; noch schwieriger wäre

$$\begin{array}{c} \overset{III}{CH_2} \\ | \\ -\,CH \\ | \end{array}$$

es, sich vorzustellen, daß H im Acetylen durch Metalle vertreten werden kann, ohne daß gleichzeitig eine Addition eintritt, abgesehen davon, daß die Stereoisomerie der Körper vom Typus der Malon- oder Fumarsäure etc. unverständlich würde u. dgl. m.), so ist diese Ansicht unbedingt abzulehnen, solange keine beweiskräftigen Argumente zu ihrer Stütze erbracht werden können. Gegen ihre Richtigkeit scheint mir aber noch folgendes Zahlenmaterial mit hinreichender Wahrscheinlichkeit zu sprechen.

Der additive Charakter der Bildungswärme organischer Körper ist eine Beziehung, die zwar nicht scharf erfüllt, in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle aber mit genügender Annäherung befolgt wird, um zu gewissen Schlüssen zu berechtigen. Und man kann im allgemeinen die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe berechnen,[2] wenn man für eine Bindung

$$(C—C) = —5\cdot 7\ \text{cal.} (C—H) = 4\cdot 3\ \text{cal.} (C\equiv C) = —61\cdot 8\ \text{cal}$$

einsetzt.

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie, *39*, 304 (1902).

[2] Van t'Hoff, Vorlesungen, 3. Heft, 2. Aufl., p. 101.

Entspräche das Acetylen der Formel

$$\overset{|}{\underset{|}{HC}}-\overset{|}{\underset{|}{CH}},$$

so hätten wir seine Bildungswärme:

$$(C-C)+2(C-H) = -5,7+2\times 4\cdot 3 = +2\cdot 9 \text{ cal}$$

zu erwarten statt der gefundenen —53·2 cal![1]

Für das Dipropargyl

$$\overset{|}{\underset{|}{HC}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CH_2-CH_2-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{CH}}$$

ergäbe sich ebenso

$$5(C-C)+6(C-H) = -2\cdot 7 \text{ cal}$$

statt —113·4 cal!, während die Formel

$$HC\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv CH:$$

$$2(C\equiv C)+3(C-C)+6(C-H) =$$

$$= -2\times 61\cdot 8 \pm -3\times 5\cdot 7+6\times 4\cdot 3 = -114\cdot 9 \text{ cal}$$

erwarten läßt, ein Resultat, das mit dem gefundenen Werte —113·4 in bester Übereinstimmung steht. Und Abweichungen von ähnlicher Größe erhalten wir, wenn die doppelte Bindung im Äthylen z. B. als $\overset{|}{C}H_2-\overset{|}{C}H_2$ hingestellt wird.

Angesichts dieser Verhältnisse haben wir daher nicht anzunehmen, daß Acetylen eine ungesättigte Verbindung in des Wortes prägnantester Bedeutung ist, es trägt keine freien Valenzen und ist nur dem Wasserstoff gegenüber ungesättigt, weil zwei Kohlenstoffatome bei gewöhnlicher Temperatur mehr

---

[1] Die Abweichung läßt sich auch nicht mit der Annahme vereinen, daß C hierin zweiwertig ist, weil erfahrungsmäßig gerade die ersten Bindungen mit großer Wärmeabgabe verbunden sind, die Wärmebindung bei der Bildung des Acetylens müßte rätselhaft bleiben.

als zwei Wasserstoffe binden können (im selben Sinne ist Äthan aber auch noch eine ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindung) und Acetylen also keine stabile Kohlenwasserstoffverbindung in diesem Temperaturgebiete vorstellt (wenn es auch bei genügend hohen Temperaturen als gesättigt zu betrachten ist). Ebenso wie aber der Eintritt jedes neuen Chloratomes bei der Substitution in Methan mit verschiedener Wärmetönung begleitet ist, wie der Bindung C = O ein ganz anderer Wert zukommt als 2×(C—O—), ist auch C = C nicht gleich 2×(C—C); C≡C nicht gleich 3×(C—C), weil jede neue Bindung von einem Kohlenstoffatome zum anderen den Affinitätscharakter des Moleküles beeinflußt, Molekularvolumen, Molekularrefraktion, spezifische Wärme und Siedepunkt, vier Größen, die gleichfalls annähernd additiven Charakter tragen, werden in ganz entsprechender Weise beeinflußt, wenn C≡C oder C = C an Stelle eines C—C oder C = O an Stelle von C—O—C tritt.

Der Energieinhalt einer dreifachen Bindung ist bei Zimmertemperatur viel größer als der dreier einfacher. Beim Ersatz der dreifachen Bindung durch die entsprechende Anzahl C—H oder C—Br, C—Cl etc. kann eine ganz bedeutende Arbeit geleistet werden und dies verleiht der dreifachen Bindung eben ihre große Additions- und Reaktionsfähigkeit.[1] Acetylen ist also bei Zimmertemperatur unbeständig, weil die Affinität des Kohlenstoffes zu Wasserstoff (Chlor, Brom etc.) bei dieser Temperatur größer ist, wie die von einem Kohlenstoffatom zum anderen (aus demselben Grunde sind Äthylen und Äthan, wenn auch in geringerem Grade, unbeständig und an Wasserstoff ungesättigt zu nennen). Bei hoher Temperatur kann sich das Verhältnis umkehren, die Affinität von Kohlenstoff zu Kohlenstoff größer werden. Haben wir es aber schon wahrscheinlich gemacht, daß Acetylen in diesem Temperaturgebiete $\overset{II}{HC}—\overset{II}{CH}$ vorstellt, so werden wir weiter sehen, daß alle Elemente bei

[1] Daß Acetylen bei der Absättigung durch Wasserstoff Äthylen, endlich Äthan und nicht sofort das beständigste Methan liefert, ist wieder nur ein Ausdruck des Gesetzes der Reaktionsstufen.



hohen Temperaturen weniger Affinitätseinheiten betätigen als bei tiefen. Könnte ein Wasserstoffatom mehrere Valenzen tragen, so wären Moleküle CH, CH_2, CH_3 wahrscheinlich bei Zimmertemperatur ebenso existenzfähig,[1] wie CO und CS.

Da aber keine einzige Verbindung bekannt ist, in welcher Wasserstoff mehr als einwertig ist, müssen wir annehmen, daß in den hypothetischen CH-Molekülen freie Valenzen auftreten, sobald C beim Übertritt in weniger hohe Temperaturen zwei-, drei- und vierwertig wird. Da aber freie Valenzen nur intermediär auftreten können, werden sie sich sofort durch sukzessive Bildung von $\overset{II}{C}H - \overset{II}{C}H \rightarrow H\overset{III}{C} = \overset{III}{C}H \rightarrow H\overset{IV}{C} \equiv \overset{IV}{C}H$ absättigen. Sauerstoff und Schwefel können aber mehr als zwei Valenzen tragen. Bei den Temperaturen, in welchen sie als einzige Produkte entstehen, sind $\overset{II}{C} = O$ und $\overset{II}{C} = S$ gesättigt. Sinkt die Temperatur des Kohlenoxydes, so werden immer mehr $C = O$ Moleküle in $\overset{IV}{C} \equiv O$ übergehen, endlich bei genügend tiefen Temperaturen wohl quantitativ $C \equiv O$ bilden. Dasselbe gilt mut. mut. für CS. In beiden letzteren Fällen ist die Bildung eines Moleküls mit zwei Kohlenstoffen nicht notwendig.

Auf p. 393 haben wir gesehen, daß sich die Valenz des Kohlenstoffes nicht sprungweise ändert, sondern daß sie allmählich mit der Temperatur abnimmt (wir werden dasselbe bei allen Elementen wiederfinden). Nach dem Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen können aber nur ganze Affinitätseinheiten in Wirkung treten. Verbindungen der Form $C_n O_m$, wo n und m keine ganzen Zahlen sind, müssen wir als unmöglich bezeichnen und so äußert sich der Wechsel der Valenz in der Verschiebung des Gleichgewichtes (bei Anwesenheit äquivalenter Mengen) zwischen zwei Verbindungsstufen desselben Elementes zu Gunsten der einen oder der anderen. Wir sahen, daß Kohlenstoff bei rund 2200° und 0·001 Atm. dem Sauerstoffe gegenüber ebensowohl oder ebensowenig vier wie wei Valenzen ausübt. Wenn es nun auch nicht gelungen ist, eine Zwischenstufe wie etwa $\overset{III}{C}_2 \overset{II}{O}_3$

[1] Berthelot hat auch ein Kohlenstoffsuboxyd C_2O beschrieben.

darzustellen,[1] spricht doch das von Gomberg[2] isolierte Triphenylmethyl beredt genug für die Existenz eines dreiwertigen Kohlenstoffes.

Die Valenz läßt sich also nur dann durch eine ganze Zahl ausdrücken, wenn etwa zwei Elemente quantitativ unter Bildung einer einzigen Verbindung zusammentreten, ohne daß hiezu ein Überschuß des einen oder anderen erforderlich ist, ohne daß ein Teil der Grundstoffe unverbunden bleibt. Einwertig würden wir danach zwei Elemente nennen, die nach der Gleichung:

$$nA + nB = nAB$$

reagieren würden; erfolgte die Bildung von AB aber nicht vollständig, hätten wir es mit einer Relation:

$$nA + nB = mAB + (n-m)A + (n-m)B$$

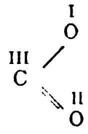
oder allgemein, wenn wir das van't Hoff'sche $\rightleftarrows$ einführen, mit

$$A + B \rightleftarrows AB$$

zu tun (das $\rightleftarrows$ Zeichen benützen wir hier nur dann, wenn die Reaktion nicht vollständig ist, das Gleichheitszeichen, wenn die Reaktion zu Ende geht; im Grenzfalle geht also $\rightleftarrows$ in $=$ über), so ließe sich die Valenz durch keine ganze Zahl ausdrücken, sei es, daß die Valenz des einen Elementes kleiner wie eins oder die des andern größer wie eins wäre. Die typischen Gleichungen für höhere ganzzahlige Valenzen wären:

---

[1] Es ist auch durchaus unwahrscheinlich, daß eine solche Verbindung isoliert werden wird, weil O in diesen Temperaturgebieten schon dem einwertigen Zustande zustrebt und also Moleküle



möglich sind, die beim Abkühlen wieder



bilden, auch C ☰ O wäre vielleicht nicht undenkbar.

[2] Berl. Ber., *33*, 3150.

$$2nA + nB = nAB_2 \qquad 3nA + nB = nBA_3 \text{ u. s. f.,}$$

dagegen würden die Gleichungen:

$$2nA + nB \rightleftarrows nBA_2 \qquad 3nA + nB \rightleftarrows nBA_3 \text{ u. s. f.,}$$

anzeigen, daß die Reaktion von links nach rechts nicht zu Ende geht, daß sich ein Gleichgewicht herstellt, in welchem ein Teil der freien Elemente unverbunden bleibt, daß also die Valenz durch keine ganze Zahl ausgedrückt werden kann. Zum selben Ergebnisse führen natürlich Gleichungen, wie:

$$nA + anB = uAB + vAB_2 + wAB_3 + \ldots$$
$$nA + nB \rightleftarrows uAB + vAB_2 + wAB_3 - \ldots \text{u. s. f.}$$

Ein Element tritt also nur im Grenzfalle mit ganzzahliger Valenz in eine Verbindung ein und die Valenz eines Elementes zu einem andern kann die unendliche Zahlenreihe von Null bis zu einem Maximalwerte durchlaufen. Nur in ganz speziellen Grenzfällen, die wir bei unserer geringen Kenntnis der chemischen Gleichgewichte nur selten angeben können, wird die Valenz einen ganzen Zahlenwert annehmen. So kann ja auch ein Salz, das zur Hydratbildung befähigt ist, in unendlich vielen Verhältnissen mit Wasser zusammentreten und nur unter ganz bestimmten Bedingungen bildet sich lediglich ein Hydrat in ganzzahligem Verhältnisse, $CuSO_4$ tritt beispielsweise mit Wasser in allen unendlich zahlreichen Verhältnissen von $CuSO_4$, $O\,H_2O$ bis $CuSO_4$, $5H_2O$ zu festem Hydrat zusammen und nur unter ganz bestimmten Konzentrations- und Druckverhältnissen bildet sich ausschließlich ein bestimmtes Hydrat, wie $CuSO_4$, H_2O, $CuSO_4$, $3H_2O$ etc. So bilden sich aus Wasser, dem man $FeCl_3$ in steigendem Verhältnisse zusetzt, alle möglichen Zwischenzustände, d. h. Mischungen bestimmter Hydrate und nur bei genau fixierbaren Bedingungen scheidet sich ein reines Hydrat als feste Phase aus. Die reinen chemischen Verbindungen, allgemeiner gesprochen die chemischen Individuen stellen gleichsam solche Phasen vor, die nur unter ganz definierten Bedingungen unter völligem Verschwinden der Komponenten, aus denen sie entstehen, gewonnen werden können, während unendlich viele Zwischenzustände erhalten werden, in welchen

man es mit einem Gemische der Komponenten mit dem Endprodukte zu tun hat und in welchen sich für die Valenz der einzelnen Grundstoffe keine ganze Zahl angeben läßt.[1]

Kann hienach ein Element einem zweiten gegenüber, je nach der Wahl der Versuchsbedingungen (Druck und Temperatur), unendlich viele Valenzzahlen betätigen, so können auch ganzzahlige Valenzen auf mehrfache Weise entstehen, denn sowohl in:

$$nA + 3nB = nAB_3 \text{ als in}$$

$$nA + 3nB = \frac{n}{2} AB_2 + \frac{n}{2} AB_4$$

hätten wir *A* als dreiwertig anzusprechen, wenn *B* einwertig ist. Tatsächlich haben wir in diesem Sinne von einer Dreiwertigkeit des Kohlenstoffes im Kohlenoxyd-Kohlensäure-Gemische gesprochen. Man könnte dies als ganz verfehlt hinstellen und sich dabei etwa darauf stützen, daß Verbindungen CH_3, CCl_3 u. s. f. niemals haben isoliert werden können; wird dieser Einwand schon durch die Existenzfähigkeit des Triphenylmethyls zum Teile entkräftet, so glaube ich, daß er auch aus andern Gründen nicht angemessen sein dürfte. Hatten wir früher gesehen, daß die Valenz sich kontinuierlich mit der Temperatur ändert, so mußte es auffallen, daß dieser Übergang sich bei den betrachteten Kohlenstoffverbindungen nur in Sauerstoff-, Schwefel-, endlich in Wasserstoffverbindungen greifbar äußerte, die mehr als ein *C* enthalten. Wasserstoff- oder Halogenverbindungen, die nur ein *C* im Molekül enthalten, konnten wir nicht als Beispiel anführen. Kommt es hier zum Ausdrucke, daß neben der Affinität eines Elementes zum andern auch die Affinität gleichartiger Atome und Moleküle in Betracht zu ziehen ist, so scheint es, als bildeten sich vorzugsweise Komplexe, die nur bei einem Wechsel der Valenz der Elemente (mit der Temperatur etc.), aus denen sie zusammengesetzt sind, bestehen bleiben können, ohne sich umsetzen zu müssen, in denen, mit anderen Worten, beim Abkühlen keine »freien« Valenzen intermediär auftreten. So ist es nicht notwendig, daß

[1] Auch die Bildung »unbestimmter« Molekularverbindungen fällt in diese Kategorie.



sich CO umsetzt, wenn der Kohlenstoff gradatim aus dem zweiwertigen in den vierwertigen Zustand übergeht, weil auch der enthaltene Sauerstoff eine ähnliche Wandlung erfahren kann — wir betrachten hier nur die Abkühlung reinen CO Gases; für das Gleichgewicht zwischen C, O_2, CO und CO_2 käme selbstverständlich noch das Verhältnis der Neigung des C und O in den vierwertigen Zustand überzugehen, Konz. etc. zur Geltung und selbst beim CO allein wären streng genommen Dissoziation etc. zu berücksichtigen.

Ebenso kann der Komplex CH = CH erhalten bleiben, wenn der Kohlenstoff vierwertig wird, indem die doppelte Bindung der dreifachen gradatim Platz macht. Dagegen müßte sich ein CH, CH_2, CH_3 etc. umsetzen, um die intermediär auftretenden »freien« Valenzen bei der Zunahme der Valenz des Kohlenstoffes abzusättigen.

Endlich mag darauf hingewiesen werden, daß zunächst nur von der Valenz eines Elementes zu einem andern die Rede sein soll und daß es sich a priori nicht sagen läßt, ob die Valenz, die C dem O gegenüber betätigt, dieselbe ist, die es H gegenüber annimmt (ein Punkt, auf den wir zurückkommen werden).

Freilich wird dem Chemiker mehr daran gelegen sein, zu erfahren, welche hylotropen Formen im Reaktionsgemische vorhanden sind, als den Mittelwert der betätigten Valenzzahlen zu kennen. Außer der zuletzt angegebenen Vermutung läßt sich aber allgemein nur sagen, daß die Valenzzahlen, die bei tieferen Temperaturen maßgebend sind, bei genügend hohen Temperaturen gar nicht mehr in Wirkung treten und vice versa. Warum aber einzelne Zwischenstufen bei dem kontinuierlichen Wechsel der Valenz gar nicht in hylotropen Formen auftreten (z. B. Verbindungen des dreiwertigen S mit einwertigen Elementen, des vierwertigen P, Sb u. s. f.) läßt sich nicht allgemein beantworten, auch von den Salzhydraten sind gewisse Zwischenstufen, wie etwa $CuSO_4$, $4H_2O$ nicht in hylotropen Formen zu erhalten (ebenso ist das Temperaturgebiet der Mischbarkeit in allen Verhältnissen für Flüssigkeiten ein begrenztes, dieses Gebiet weist vielleicht einige Ähnlichkeit auf mit dem fehlenden Zwischengebiete für die Valenzeinheiten).

Möglicherweise sind aber solche Zwischenstufen noch nicht isoliert worden, weil die Bedingungen, unter denen sie existenzfähig wären, nicht erfüllt wurden.

Obwohl im Vorhergehenden des knapperen Ausdruckes wegen und als Stütze für die Anschauung mehrmals von Molekülen und Atomen die Rede war, sind die bisher entwickelten Vorstellungen von jeder Molekulartheorie unabhängig (soweit der Valenzbegriff überhaupt davon unabhängig ist); will man aber die Anschauungen der kinetischen Gastheorie zur Diskussion heranziehen, so hat man in Betracht zu ziehen, daß die fortschreitende Bewegung der einzelnen Moleküle eines Gases, aber wohl auch einer Flüssigkeit durch das Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz bestimmt wird. Da nun die in einem Gase enthaltene Bewegungsenergie nur zu einem Teile die fortschreitende Bewegung der Moleküle erhält, zum andern Teile aber in der Bewegung der einzelnen Atome im Molekülverbande enthalten ist, die kinetische Energie der Moleküle aber in bestimmtem Verhältnisse zur Gesamtenergie steht und die Bindungsfähigkeit direkt bestimmt, sieht man, daß die Valenz wie die kinetische Energie von Molekül zu Molekül verschieden sein muß und wie diese um einen wahrscheinlichsten Wert schwanken wird. Mit steigender Temperatur nimmt aber die kinetische Energie zu, die innere Bewegung wird immer lebhafter und läßt die Valenz gradatim sinken. Auch hier wird man also zu der Ansicht geführt, daß die Valenz nur im Grenzfalle durch eine ganze Zahl auszudrücken ist und daß sie im übrigen mit zunehmender Temperatur abnehmen muß.

Die Valenz eines Elementes ist also eine Größe, die nur unter bestimmten Versuchsbedingungen einen bestimmten Wert besitzt, sie ist zunächst eine Funktion der Temperatur und wenn die Bildung einer Verbindung mit einer Volumänderung verbunden ist, auch des Druckes. Die Bildung von Acetylen aus Kohlenstoff und H_2 ist mit keiner nennenswerten Volumsänderung verbunden (weil das Volumen des festen Kohlenstoffes vernachlässigt werden kann), sie wird also vom Drucke kaum beeinflußt werden. Die Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe aus Acetylen unter Kohlenstoffabscheidung

ist aber mit einer Volumabnahme verbunden, Druckerhöhung wird sie daher begünstigen; dies mag ein Grund dafür sein, daß Acetylen durch Druck zur Explosion gebracht werden kann (neben der gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit, die aber auch bei Gegenwart von Platinschwamm vorhanden ist, ohne daß Acetylen explodiert).

Die Bildung von $CO+O$ aus CO_2 ist ebenfalls mit einer Volumsvergrößerung verbunden und der Übergang des Kohlenstoffes in den zweiwertigen Zustand wird hier also durch eine Druckabnahme begünstigt.

So fand Le Chatelier:[1]

Moleküle CO in Prozenten neben CO_2 bei 3000°

0·001	0·01	0·1	1	10	100	Atmosphären
94	80	60	40	21	10	

Aber eben der Umstand, daß die Valenz unter verschiedenen Bedingungen verschieden, bei gleichen Verhältnissen aber konstant ist, vermehrt im Verein mit der Reaktionsträgheit die reiche Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen; dazu tritt noch das von Ostwald[2] ausgesprochene Gesetz der Reaktionsstufen, demzufolge in der Regel bei allen chemischen Vorgängen nicht gleich der beständigste Zustand erreicht wird, sondern zuerst der nächstliegende, d. i. der unter allen möglichen Zuständen wenigst beständige,[3] und so wächst der Formenreichtum der isolierbaren Verbindungen ins Unermeßliche.

II.

Die Wertigkeit zweier Elemente ist also nur unter vergleichbaren Umständen vergleichbar, die Affinitätsäußerungen

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie, 2, 782 (1888).

[2] Grundlinien der anorg. Chemie, 215.

[3] Eine solche Regel liegt, glaube ich, auch der Thiele'schen Lehre von den Partialvalenzen zu Grunde (Lieb. Ann. *306*, 87; *308*, 213). Ist der Komplex $-\overset{|}{\underset{|}{c}}-\underset{|}{c}=\underset{|}{c}-\overset{|}{\underset{|}{c}}-$ unbeständiger wie $-\underset{|}{c}=\underset{|}{c}-\overset{|}{\underset{|}{c}}-\overset{|}{\underset{|}{c}}-$, so wird es sich zuerst aus $\overset{|}{\underset{|}{c}}=\underset{|}{c}-\underset{|}{c}=\overset{|}{\underset{|}{c}}$ bilden und dies dürfte den eigentlichen Inhalt der Lehre von den Partialvalenzen ausmachen.

lassen sich aber an der Hand der Arbeit, welche eine Verbindung leisten kann, messend verfolgen. Soll es verglichen werden können, ob die Elemente der Vertikalreihen des periodischen Systemes gleiche Wertigkeit besitzen, so ist dies bei vergleichbaren Temperaturen zu prüfen.

In übereinstimmenden Zuständen befinden sich nun die Elemente nach van der Waals bei übereinstimmenden Temperaturen, d. h. gleichen Fraktionen der kritischen Temperaturen. Diese sind uns freilich nur selten bekannt, da aber die kritischen Drucke meist nicht allzusehr verschieden sind, stellen die Siedepunkte ziemlich annähernd übereinstimmende Temperaturen vor.

Auch für die Arbeitsleistung, also die Abnahme der freien Energie bei der Bildung chemischer Verbindungen fehlen uns meist die diesbezüglichen Daten und wir sind auf die begleitenden Wärmetönungen angewiesen, die bei gewöhnlicher Temperatur zwar differieren, in der Regel der Arbeitsleistung aber parallel gehen.

Am rationellsten wäre es also, die Wertigkeit durch die Gleichgewichte bei übereinstimmenden Temperaturen auszudrücken, wir werden uns aber von der Wahrheit nur wenig entfernen, wenn wir die Temperaturen auf den Siedepunkt beziehen und — allerdings mit Vorsicht — die Wärmetönungen in Betracht ziehen, die bei der Verbindung auftreten.

Wir erhalten nun ein ungefähres Bild der Verschiebungen des Gleichgewichtes zwischen den Verbindungen mehrerer Valenzstufen, also der Verschiebung der Wertigkeit eines Elementes mit der Temperatur, wenn wir die bezüglichen Bildungswärmen ins Auge fassen, weil bei sehr tiefen Temperaturen immer die Verbindungen mit größter Bildungswärme bevorzugt sein müssen (beim absoluten Nullpunkt ist die Verbindung mit größter Wärmetönung die beständigste), während mit ansteigender Temperatur die Reaktionen zu Gunsten der kleineren Wärmetönungen endlich der negativen sich verschieben.

So zeigen die Reihen

1. Cu_2O....2×204 K, $CuBr$...... 250 K,
   CuO...... 372 K, $CuBr_2$..... 326 K,

CuCl......	329 K,	Cu_2S...2×91·5 K,	
$CuCl_2$.....	516 K,	[CuS......	81 K],[1]

daß Kupfer beim absoluten Nullpunkte mindestens zweiwertig ist, auch bei gewöhnlicher Temperatur noch eher als zweiwertig zu bezeichnen ist (außer vielleicht S gegenüber, wie es übrigens beim schwerer flüchtigen S nach dem Bisherigen zu erwarten war), bei höheren aber einwertig wird. (Vorausgesetzt, daß sich die Reihenfolge der Bildungswärmen bei höherer Temperatur nicht umkehrt, was aber durchaus unwahrscheinlich wäre und nur bei Cu_2S und CuS der Fall sein dürfte.)

Ebenso finden wir:

2.	NH_3	120 K }
	NH_3 aq	204 K }
	NH_4NO_3	880 K
	NH_4NO_2	649 K
	NH_4N_3	—265 K
	N_2H_4 aq	—2× 42 K
	HNO_3 aq	491 K
	HNO_2 aq	— 34 K
	[HNO aq	—237 K]
	N_3H aq.........	—621 K
	N_2O_5 { Gas......	0 K
	N_2O_5 { fest......	+131 K
	N_2O_4...........	— 26 K
	NO_2............	— 77 K
	N_2O_3...........	?
	NO	—216 K
	N_2O.........	—2× 92 K

3.	PCl_5....	1050 K	PBr_5...	591 K		
	PCl_3....	755 K	PBr_3...	448 K	PJ_3....	109 K
					PJ_2....	99 K
	PH_3	43 K (116 K Berthelot)			P_2O_5...	2063 K
	$(PH_2)_2$...	?			P_2O_3...	1251 K
	P_2H	2×44 K				

[1] K = 0·1 Cal = 100 cal. Die angeführten Zahlen sind dem Ostwald-schen Lehrbuch entnommen.

4. As_2O_5 .... 2194 K
As_2O_3 .... 1547 K

5. $SbCl_5$ ...... 1049 K — H_3SbO_3 ...... 837 K
$SbCl_3$ ...... 914 K — H_3SbO_4 ...... 1144 K

6. CO_2 .... 680 K
CO .... 263 K

CH_4	165 K	normale Reihe bei konst. Volumen
$^1/_2(C_2H_6)$ ...	110 K	
$^1/_3(C_3H_8)$ ...	90 K	
$^1/_4(C_4H_{10})$ ...	73 K	
u. s. f.		

$^1/_2(C_2H_4)$	— 64 K	konst. Volumen
$^1/_2(C_2H_2)$	—266 K	

7. SO_3 ...... 1011 K — H_2SO_4 aq ..... 1425 K
SO_2 ...... 711 K — H_2SO_3 aq ..... 788 K
SO ...... ? — H_2SO_2 aq ..... 109 K

8. H_2SeO_4 aq ..... 1452 K — $SeCl_4$ .... 462 K
H_2SeO_3 aq ..... 563 K — Se_2Cl_2 ... 222 K

9. H_2TeO_4 aq ...... 985 K — $TeCl_4$ .... 774 K
H_2TeO_3 aq ...... 773 K — Te_2Cl_2 .... —

10. $H+4O+Cl+aq = HClO_4$ aq ... +386 K
$H+3O+Cl+aq = HClO_3$ aq ... +240 K
$H+O+Cl+aq = HClO$ aq ... +300 K

$HClO_4$ aq .... + 88 K (Lösungswärme +203 K!)
$HClO_3$ aq .... —102 K (Lösungswärme ?)
$HClO$ aq .... + 47 K (Lösungswärme ?)

$HClO_4$ .... 183 K
$HClO_3$ .... ?
$HClO$ .... — 42 K (?)
Cl_2O .... —2× 89 K

11. $HBrO_3$ aq ..... —218 K — $HBrO_3$?
$HBrO$ aq ..... — 81 K — $HBrO$?

12.	HJO_4.... 490 K	JCl_3.... 215 K	
	HJO_3.... 240 K	JCl .... 58 K	JBr... 25 K

13.	$FeCl_3$..... 961 K	$Fe(OH)_3$..... 956 K
	$FeCl_2$..... 821 K	$Fe(OH)_2$..... 683 K

14.	$HgCl_2$... 533 K	$HgBr_2$... 405 K	HgJ_2... 242 K
	$HgCl$ ... 292 K	$HgBr$ ... 241 K	HgJ ... 141 K

15.	$SnCl_4$..... 1273 K
	$SnCl_2$..... 808 K

16.	$AuCl_3$... 228 K	$AuBr_3$... 88 K	AuJ_3... ?
	$AuCl$ ... 58 K	$AuBr$ ...— 1 K	AuJ ...—55 K

17.	Na_2PtCl_6..... 846 K
	Na_2PtCl_4..... 416 K

18.	$Pd(OH)_4$... 304 K (aus $Pd+2O+2H_2O$)
	$Pd(OH)_2$... 227 K (aus $Pd+O+H_2O$)
	K_2PdCl_6..... 791 K
	K_2PdCl_4..... 475 K

Überall findet man, daß die Elemente bei ihrer Verbindung größere Wärmetönungen liefern, wenn sie mit mehr Valenzen in dieselben treten. Um aus den Wärmetönungen die Arbeitsleistungen zu berechnen, müßte man ihre Temperaturkoeffizienten kennen, sie geben also nur ein orientierendes Bild, doch ist die durchgehende Regelmäßigkeit nicht zu verkennen. Abweichungen — sofern man bei diesem Zahlenmaterial überhaupt von einer Abweichung sprechen darf — zeigen sich scheinbar bei N_2O und NO, auch scheint $HClO_3$ nicht zwischen $HClO_4$ und HClO zu stehen. Ehe der Temperaturkoeffizient dieser Bildungswärmen nicht bekannt ist, darf man aber aus diesen Zahlen nicht etwa schließen, daß bei höherer Temperatur $HClO_3$ beständiger ist wie HOCl (zumal, da die Bildungswärme von $HClO_3$ nicht bekannt ist) und NO beständiger als N_2O. Das letztere ist aber wahrscheinlich, weil

N_2O wohl $\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!\!>\! O$ zu schreiben ist und eine Verbindung des dreiwertigen Stickstoffes vorstellen dürfte, NO wohl aber eine des zweiwertigen (wenn es nicht etwa bei niederer Temperatur aus $N \equiv O$ und $N = O$ zusammengesetzt ist, eine Zusammensetzung, die ebenfalls auf größere Stabilität bei hohen Temperaturen im Vergleiche zu N_2O schließen ließe).

Geht es aber aus alledem hervor, daß die Wertigkeit der Elemente im allgemeinen mit steigender Temperatur abnimmt, so ist dies nicht so aufzufassen, als müßte sich bei höherer Temperatur immer das kleinere Molekül bilden. Ein geläufiges Beispiel, welches schon dagegen spricht, ist die Beständigkeit des Ozons bei höherer Temperatur, die seiner negativen Bildungswärme entspricht,[1] die Bildung von Acetylen, eines Kohlenwasserstoffes mit zwei Atomen Kohlenstoff aus Methan im elektrischen Lichtbogen mag dem zur Seite gestellt werden.

III.

Gehen wir nun dazu über, die Wertigkeit der einzelnen Elemente in Parallele zu ziehen, so müssen wir nach p. 404 vermuten, daß in den Vertikalreihen des periodischen Systems die Wertigkeit von Element zu Element mit der Flüchtigkeit abnimmt (weil gleiche Temperatur für sie vergleichbar höher ist); doch ist es kaum zu erwarten, daß diese Beziehung eine strenge ist, weil Siedepunkte nur in erster Annäherung als übereinstimmende Temperaturen bezeichnet werden können. Leider sind selbst die Siedepunkte nur selten bestimmt worden und wir sehen uns oft genötigt, die Schmelzpunkte in Betracht zu ziehen, die allerdings den Siedepunkten meist parallel gehen. Endlich sind wir darauf angewiesen, die höchstbekannten

[1] Die Beständigkeit des Ozons bei hoher Temperatur ist nicht mit der relativen Stabilität zu vergleichen, die es bei tiefen Temperaturen der Reaktionsträgheit verdankt. Erhitzt man ozonhaltigen Sauerstoff auf zirka 300°, so wächst die Reaktionsgeschwindigkeit und das Ozon wird fast vollständig zerstört; erst bei viel höheren Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht Sauerstoff—Ozon deutlich zu Gunsten des letzteren und so sieht man es im Lichtbogen, im Knallgebläse etc. aus Luftsauerstoff entstehen (cf. Nernst, Warburg).

Verbindungsstufen zur Schätzung der Valenz ins Auge zu fassen, weil die allein streng maßgebenden Gleichgewichte nur selten erforscht sind.

Erste Gruppe:

			Cu	Ag[1]	Au[1]
			1084°	971°	1072°
	Li	Na	K	Rb	Cs
Schmelzpunkt..	180°	97·6°	62·5°	38·50°	26·5°
Siedepunkt	—	742	667	—	270

Die Alkalimetalle sind leicht schmelzbar, bei Rotglut oder selbst darunter flüchtig und durchaus einwertig. Na und K geben Superoxyde: Na_2O_2, K_2O_2, in denen sie aber als einwertig anzusehen sind (nur vom Kalium soll nach Erdmann und Köllmer eine Verbindung K_2O_3 existieren, in der es aber auch wohl einwertig sein dürfte).

Die viel schwerer schmelzbaren Metalle Cu, Ag und Au sind mehrwertig. Bekannt sind die Oxyde:

	Cu_2O,	CuO,	Cu_2O_3,	CuO_2 (Superoxyd)
(Ag_4O?),	Ag_2O,	AgO,	(Ag_2O_3?)	
	Au_2O,	AuO,	Au_2O_3;	

die Chloride:

$CuCl$ (Cu_2Cl_2),	$CuCl_2$	
$AgCl$ (Ag_2Cl?),		
$AuCl$,	$AuCl_2$,	$AuCl_3$.

Am schwersten flüchtig sind Cu und Au. Cu liefert hauptsächlich Verbindungen, in die es mit zwei Valenzen eintritt (ob Cu_2O_3 eine Verbindung des dreiwertigen Kupfers

$$\mathrm{Cu{\overset{\displaystyle O}{\overset{/\!/}{-}}}O{\underset{\displaystyle O}{\underset{/\!/}{-}}}Cu}$$

oder $\overset{I}{Cu}—O—O—O—\overset{I}{Cu}$ oder endlich

[1] Nach Holborn und Wien, Zeitschr. f. phys. Chemie, *19*, 166.

$$\overset{II}{Cu}-O-\overset{II}{Cu}$$
$$\diagdown \quad \diagup$$
$$O-O$$

vorstellt, ist nicht entschieden). Gold liefert aber eine Verbindung $AuCl_3$, in der es, wie in den Auraten, sicher mit drei Affinitätseinheiten beteiligt ist. Das flüchtigere Silber ist einwertig; es liefert zwar noch ein Oxyd AgO, das aber schon bei 300° einen Dissoziationsdruck von 10 bis 15 Atmosphären (nach Le Chatelier)[1] besitzt, während dem CuO bei diesen und selbst bei viel höheren Temperaturen nur ein unmeßbar kleiner Dissoziationsdruck zukommt.

Ob die Alkalimetalle in Analogie dazu bei tiefen Temperaturen (vergleichbar tief unter dem Siedepunkte) mehrwertig sein können, ist eine Frage, deren Bejahung einige Wahrscheinlichkeit für sich hätte.

Zu erwähnen sind noch die Wasserstoffverbindungen KH,[2] NaH[3] und CuH (oder Cu_2H_2).

Zweite Gruppe:

	Zn	Cd	Hg
	412°	320°	—39·4°
	950	770	360

	Be	Mg
Schmelzpunkt...	über 400°	700 bis 800°
Siedepunkt.....	—	Hellrotglut

Ca	Sr	Ba
760°	—	—

Be, Mg, Ca, Sr und Ba sind in allen ihren Verbindungen (auch in SrH_2[4] und dem entsprechenden Hydrür das Ba und Ca) zweiwertig. Interessant ist die Reihe Zn, Cd, Hg. Zink und

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie, *1*, 516.
[2] Moissan, Compt. rend. *134*, 18; 1902.
[3] Moissan, ib. p. 71.
[4] Gautier, Compt. rend. *134*, 100; 1902.

Cadmium sind durchwegs zweiwertig, das viel flüchtigere Quecksilber aber liefert schon Verbindungen, in denen es nur eine Valenz betätigt. Immerhin sind die Oxydverbindungen des Quecksilbers doch viel beständiger als seine Oxydulverbindungen.

Dritte Gruppe:

				Ga	In	Tl
				30°	176°	290°

	B	Al	Sc	Y	La
Schmelzpunkt..	sehr hoch	700°	—	—	—

B, Al, Sc, Y und La sind nur als dreiwertige Elemente bekannt. Von den leichter schmelzbaren Metallen Ga, In, Tl existieren aber die Verbindungen

$GaCl$	$GaCl_2$	$GaCl_3$ [1]		Ga_2O_3
$InCl$	$InCl_2$	$InCl_3$		In_2O_3
$TlCl$	$TlCl_2$	$TlCl_3$	Tl_2O	Tl_2O_3;

Vierte Gruppe:

			Fe	Sn	Pb
			zirka 900°	233°	334°
			1500 bis 1800		1400 bis 1600

	C	Si	Ti Zr	Ce Th
Schmelzpunkt..	—	—	höher als Si	tiefer als Silber
Siedepunkt	—	—	»	»

Kohlenstoff ist bei Zimmertemperatur fast genau vierwertig, wofür die organische Chemie überaus zahlreiche Beispiele gibt; bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens ist es vorwiegend zwei- (endlich vielleicht (?) einwertig, vergl. p. 394), dreiwertig im Triphenylmethyl.

[1] Die Dampfdichte ergibt $GaCl_3$ über 440°, Ga_2Cl_6 bei 270°.

Silicium, das noch schwerer flüchtig sein dürfte (es verdampft erst im elektrischen Ofen, C schon bei Hellrotglut), tritt fast nur mit vier Valenzen in seine Verbindungen ein. Die komplexen Kieselsäuren scheinen auf eine höhere Wertigkeit noch zu deuten (vereinzelt steht die Verbindung Si_2N_3, die noch nicht sicher bekannt ist, die Wertigkeit des Si in derselben könnte erst nach Aufstellung einer Konstitutionsformel diskutiert werden).

Titan bildet

TiO (Ti_2O_2?)	Ti_2O_3	TiO_2	TiO_3
Ti_2Cl_4	Ti_2Cl_6	$TiCl_4$	$TiCl_6$
			TiN_2

Zirkon ist nur vierwertig bekannt; vom viel leichter schmelzbaren Ce gibt es aber Cerosalze (Ce_2O_3) und Cerisalze (CeO_2), vom Th sind nur Verbindungen bekannt, in denen es vierwertig ist.

Viel besser untersucht als die letzten vier Grundstoffe sind die leichter flüchtigen Elemente Ge, Sn und Pb.

Germanium gibt zwei Reihen von Salzen, deren beständigere die Oxydsalze sind; sie leiten sich von GeO_2 ab, die Oxydulsalze von GeO.

Von den flüchtigeren Metallen Zinn und Blei sind aber bei Zimmertemperatur die zweiwertigen Verbindungen beständiger, Blei ist geradezu zweiwertig, PbO_2 ist ein Superoxyd. Mehr Valenzen entfaltet Blei in Pb_2O_3 (wahrscheinlich einem Salze der Metableisäure H_2PbO_3), in $PbCl_4$, $PbBr_4$ und PbJ_4, die jedoch verhältnismäßig schwer zu erhalten sind.

Fünfte Gruppe:

	As	Sb	Bi
Schmelzpunkt zirka	450°	430°	268°

	N	P	V	Nb	PrNd	Ta
Schmelzpunkt..	—	44·4	—	—	—	—
Siedepunkt....	—194·4	278				

Die wichtigeren Verbindungen sind:

N_3H	N_2H_4	NH_3	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_4	N_2O_5	NCl_3
	PH_3		P_2O_3		P_2O_5	PCl_3	PCl_5	
	AsH_3		As_2O_3		As_2O_5	$AsCl_3$	($AsCl_5$?)	AsJ_5
	SbH_3		Sb_2O_3	Sb_2O_4	Sb_2O_5	$SbCl_3$	$SbCl_5$	
		BiO	Bi_2O_3	BiO_2	Bi_2O_5	$BiCl_3$	—	
		VO	V_2O_3	VO_2	V_2O_5	VCl_2	VCl_4	
NbH					Nb_2O_5	NbF_3		NbF_5
			Pr_2O_3	PrO_2		$PrCl_3$		
					Ta_2O_5			$TaCl_5$

Das flüchtigste Element der homologen Reihe N, P, As, Sb, Bi ist N, es vermag nur drei Atome Halogen zu binden, ist vorwiegend dreiwertig und bildet allein ein Monoxyd. Seine viel kleinere Valenz gegen Sauerstoff gibt sich im Vergleiche mit P darin zu erkennen, daß ein Analogon der Gruppe

$$-N\langle\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$$

beim Phosphor fehlt, weil

$$-P\langle\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$$

sofort in

$$-P\langle\!\langle\begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}$$

übergeht; die höhere Valenz des P gibt sich aber auch in Reaktionen wie:

$$(CH_3)_4POH = (CH_3)_3PO + CH_4$$

kund, während N im analogen Falle:

$$(CH_3)_4NOH = (CH_3)_3N + H_3COH$$

in den dreiwertigen Zustand übergeht. Mit abnehmender Flüchtigkeit nimmt dann vom Bi zum Sb und As die Tendenz zur Fünfwertigkeit zu.

Die Schmelz- und Siedepunkte der Elemente V, Nb, Pr, Nd und Ta sind noch nicht bestimmt worden, es ist daher von einer Diskussion dieser Reihe derzeit noch Abstand zu nehmen.

Sechste Gruppe:

	O	S	Se	Te
Schmelzpunkt....	—	114°	217°	452°
Siedepunkt......	—181°	450	680°	—

Cr	Mo	Sa	W	Ur
sehr hoch	höher wie Pt	—	höher als Mn also über 1900°	—

mit den Verbindungen:

H_2O H_2O_2 OCl_2

H_2S H_2S_2 H_2S_3 H_2S_5 (SO in H_2SO_2) SO_2, SO_3 SCl_2 S_2Cl_2

H_2Se — H_2SeO_3, H_2SeO_4 Se_2Cl_2 $SeCl_4$

H_2TeO_3 H_2TeO_4 $TeCl_2$ $TeCl_4$

CrO Cr_2O_3 CrO_2 CrO_3

$(MoS_4)MoS_3$ Mo_2O_3 MoO_3 $(MoCl_2)_n$ $MoCl_3$ $MoCl_4$

$MoCl_5$ $MoOCl_4$

WO W_2O_3 WO_2 WO_3 WCl_2 WCl_4 WCl_5 WCl_6

UO_2 UO_3 (UO_4) UCl_4 UCl_5

Der gasförmige Sauerstoff bindet nur zwei Atome Chlor, auch Schwefel bildet SCl_2, die minder flüchtigen Elemente Se und Te treten auch mit vier Atomen Chlor zusammen. Molybdän und Uran binden fünf Atome, nur das schwerstflüchtige Wolfram (das nach dem Thermitverfahren nicht erhalten werden kann, weil seine Schmelztemperatur zu hoch liegt), vermag sechs Atome Chlor im Moleküle zusammenzuhalten.

Von den Wasserstoffverbindungen ist H_2O bei gewöhnlicher Temperatur am beständigsten, die Stabilität nimmt in der Reihenfolge SH_2, SeH_2, TeH_2 ab. Mo, Wo und Ur entfalten, ihrer Schwerschmelzbarkeit entsprechend, viel größere Valenzzahlen. Bemerkenswert ist die Tendenz der niederen Glieder, Komplexe und Ketten zu bilden (so z. B. Sauerstoff in O_3, in H_2O_2, den Superoxyden, den Polychrom- und Polymolybdänsäuren, in höherem Grade noch Schwefel in S_2, S_4, S_8,

den Polysulfiden MoS_4, H_2S_3, H_2S_5, Na_2S_5 etc.), die wir schon beim Kohlenstoff und dem Silicium (Polykieselsäuren) gefunden haben.

Siebente Gruppe:

	F	Cl	Mn	Br	J
				— 7	+113
				+63	200
Schmelzpunkt ..	—	—102	zirka 1900	nach anderen	
Siedepunkt unter	—170°	— 33		Angaben 1940°	

Vom Fluor und Brom sind uns keine Sauerstoffverbindungen bekannt, Chlor bildet Chlormonoxyd und Chlortetroxyd, zwei sehr explosive Verbindungen, Jod ein beständiges Pentoxyd, Mangan als schwerstflüchtiges Element ein Heptoxyd.

Brom kann nur 1 Cl binden, Jod sowohl 1 wie 3 Atome Cl; vom Fluor aber sogar 5 Atome.

Achte Gruppe:

	Fe	Ni	Co
Schmelzpunkt...	1600°	etwas tiefer (1400 bis 1600°)	höher als Ni (1500 bis 1800°)
	Ru	Rh	Pd
	1800°	schwerer als Platin	zirka 1400°
	Os	Ir	Pt
	2500°	1950°	zirka 1700°

In der Reihe Fe, Ru, Os ist letzteres am schwersten schmelzbar, es liefert das beständige OsO_4, während Ru ein wenig beständiges RuO_4, Fe als höchstes Oxyd nur FeO_3 zu liefern vermag.

Iridium und Rhodium bilden ebenfalls Oxyde, IrO_3, RhO_3, Nickel, das leichter schmelzbar ist, nur NiO_2.

Platin bildet ein beständiges PtO_2, das leichter schmelzende Palladium ein wenig beständiges PdO_2; vom Kobalt ist kein solches Oxyd bekannt, doch ist es im Einklange mit seinem hohen Schmelzpunkte sechswertig in $Co(OH)_6$ und $CoCl_6$ (letzteres nicht frei bekannt). Platin und noch mehr Palladium streben dem zweiwertigen Zustande zu, Palladium, das am tiefsten schmilzt, vermag sogar ein Suboxyd Pd_2O zu bilden.

Überall ist die p. 407 vermutete durchgehende Regelmäßigkeit, daß die Wertigkeit von Element zu Element mit seiner Flüchtigkeit in den Vertikalreihen des periodischen Systems abnimmt, nicht zu verkennen.[1]

Von gleicher Wertigkeit der einzelnen Glieder einer solchen Reihe zu sprechen hat daher nur Sinn, wenn sie im einzelnen auf vergleichbare Umstände, d. i. also in erster Linie auf vergleichbare Temperaturen bezogen wird, und die vorstehenden Betrachtungen zeigen, daß diese Regel im periodischen Systeme besser zum Ausdrucke kommt, als man bisher annahm. Natürlich können aber eine Reihe Verbindungen anderer Valenzstufen als

[1] Abegg gelangt (l. c. p. 8) zu der ähnlich klingenden Annahme, daß die Wertigkeit der Elemente mit ihrer Dichte wächst. Die Dielektrizitätskonstante, die erfahrungsgemäß eine Funktion der Raumerfüllung ist, soll allgemein mit der Dichte wachsen (dagegen ist darauf hinzuweisen, daß H_2O und HCN die Flüssigkeiten mit größter Dielektrizitätskonstante, aber durchaus nicht mit größter Dichte vorstellen), zugleich mit ihr soll aber auch die Aufnahmsfähigkeit für elektrische Ladungen, also im Sinne der Elektroaffinität, die Tendenz zunehmen, eine größere Zahl von Valenzeinheiten abzusättigen, wenn die Dielektrizitätskonstante des Atoms groß ist. Nun findet man aber die aufgestellte Regel einer Parallelität von Valenz und Dichte in den Reihen

Zn, Cd, Hg;
B, Al, Ga, In, Tl;
C, Si, Ge, Sn, Pb;
As, Sb, Bi

nicht bestätigt, während eine Parallelität von Valenz und Schwerflüchtigkeit nicht zu verkennen ist.

der stabilen erhalten werden, wenn man die Methoden der Chemie verwendet, unbeständige Körper darzustellen, also Verminderung der Zersetzungsgeschwindigkeit durch plötzliche Abkühlung (z. B. durch Reaktionen in elektrischen Funken), Anwendung des Gesetzes der Reaktionsstufen oder Abscheidung eines Körpers, der nur spurenweise in einem Gleichgewichtszustande vertreten ist, durch kontinuierliches Entfernen desselben aus dem Reaktionsgemische (z. B. wenn es als unlöslicher Körper aus einer Lösung, als fester oder flüssiger Körper aus einem Gasgemische sich abscheidet) und andere mehr.

Ist die Valenz der höher siedenden Elemente aber auch sicher größer wie die homologer flüchtigerer Elemente, so verlangt doch eine Eigentümlichkeit, die bereits allbekannt ist, eine Erwähnung. Es ist dies die Abnahme der Tendenz zur Verbindung mit positiven Gruppen oder Elementen bei zunehmender Affinität zum Sauerstoff und Chlor. Sie ist keine durchgreifende, so wächst die Affinität zum Chlor in der Reihe N, P, As, Sb und doch bildet Sb allein eine Verbindung $Sb(CH_3)_5$, die unzersetzt flüchtig ist. Bi hat wieder geringere Affinität zum Chlor und bildet allein in dieser Reihe keine Wasserstoffverbindung.[1] Deutlicher zeigt sich diese Erscheinung in den Reihen O, S, Se, Te und F, Cl, Br, J. Mit abnehmender Affinität zum Sauerstoff erlangen in der achten Gruppe Pt und Pd die Fähigkeit, Wasserstoff zu lösen (eine Verbindung ist nicht sicher bekannt). Trotzdem liegt kein Grund vor, an der ausgesprochenen Regel, daß die Wertigkeit homologer Elemente mit ihrer Flüchtigkeit abnimmt, etwas zu ändern. Denn statt die Wertigkeit hauptsächlich auf die Sauerstoff- und Halogenverbindungen der Elemente zu beziehen, wie wir es getan haben, weil diese Verbindungen viel allgemeiner bekannt sind als die Wasserstoffverbindungen, kann

[1] Auch Nb hat größere Affinität zum Sauerstoff und den Halogenen wie V und Pr und bildet ein NbH, während von den anderen Metallen keine Wasserstoffverbindung bekannt ist. Cu ist positiver wie Ag und Au und bildet CuH, während Ag und Au gar nicht mit Wasserstoff zusammentreten. Gerade die elektropositivsten Elemente der zwei ersten Gruppen liefern besonders leicht Amalgam und Legierungen u. a. m.



man die Summe der Affinitätseinheiten, mit denen ein Element mit Sauerstoff oder Chlor und Wasserstoff (oder Metall) in maximo zusammentritt, in Rechnung bringen und findet wieder, daß ihre Summe mit der zunehmenden Flüchtigkeit homologer Elemente abnimmt.

Gilt diese Regel also im allgemeinen, so gilt sie doch nicht für die Affinität zum Wasserstoff im besonderen. Bei dieser Spezialisierung sind offenbar noch andere Faktoren zu berücksichtigen, so vorwiegend der positive und negative Charakter der Elemente. Die Beantwortung dieser Fragen schlägt aber in ein anderes Kapitel als das der chemischen Valenz, in das der chemischen Affinität zu den einzelnen Elementen, deren Erörterung an anderem Orte versucht werden soll. Es ist jedoch wichtig zu bemerken, daß die Summe der aktiven Affinitätseinheiten von dem mehr positiven oder negativen Charakter des Elementes unabhängig ist, d. h. daß unter vergleichbaren Umständen die Abnahme der negativen Affinitäten von einer etwa proportionalen Zunahme der positiven begleitet ist, so daß auch die Summe beider aktiven Affinitätseinheiten für homologe Elemente eine Funktion ihrer Flüchtigkeit, für einzelne Elemente eine Funktion der Temperatur ist.

Über das Lactucon

von

C. Pomeranz und **F. Sperling.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1904.)

In dem eingetrockneten Milchsafte von *Lactuca virosa, Compositae*, welcher als Lactucariuma seit langem arzneiliche Verwendung findet, entdeckte Thieme[1] 1844 einen indifferenten Körper, das Lactucerin oder Lactucon. Ludwig[2] analysierte zuerst diese Verbindung und legte derselben die Formel $C_{15}H_{24}O$ bei. Außer den oben genannten Forschern befaßten sich mit dem Lactucon: Lenoir,[3] Franchimont,[4] Wigmann,[5] Hesse[6] und Kaßner.[7] Mit Ausnahme der beiden letzteren beschränkten sich alle auf die Darstellung und Analyse des Lactucons; erst Hesse und Kaßner haben einige Versuche zur Ermittlung der Constitution dieser Verbindung angestellt. Es muß gleich eingangs hervorgehoben werden, daß weder Hesse noch Kaßner noch einer ihrer Vorgänger ein analysenreines Material unter den Händen hatten, da das von ihnen untersuchte Lactucon keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte. Es ist daher nicht zu verwundern, daß die Formeln, welche diese Forscher für das Lactucon aus ihren Analysen ableiten, keine Übereinstimmung

---

[1] Archiv für Pharmazie, 100, p. 1 und 29.
[2] Liebig's Annalen, *54*.
[3] Liebig's Annalen, *60*, 83.
[4] Berl. Ber., XII, 10.
[5] Ebenda, XII, 10.
[6] Liebig's Annalen, *234*, 243 und *244*, 270,
[7] Ebenda, *238*, 220.

zeigen. Außerdem faßt Hesse den Körper als Gemenge zweier Verbindungen auf, während alle anderen ihn als einheitlich ansehen.

Um einige Proben der Widersprüche, welche in den zitierten Abhandlungen vorkommen, zu geben, führen wir folgendes an: Nach Hesse liegt der Schmelzpunkt des Lactucons zwischen 182 bis 207°. Er gibt ihm die Formel $C_{40}H_{64}O_4$ und betrachtet es als ein Gemenge zweier isomerer Verbindungen. Durch schmelzendes Kali wird nach Hesse das Lactucon in Essigsäure und zwei isomere alkoholartige Verbindungen, α- und β-Lactucol, gespalten. Für die beiden aus 90prozentigem Alkohol umkristallisierten Lactucole stellt er die Formel $C_{36}H_{60}O_2 + 2H_2O$ auf!

Nach Kaßner kommt dem Lactucon die Formel $C_{28}H_{44}O_2$ zu. Durch Einwirkung von KOH bei höherer Temperatur wird dasselbe nach folgender Reaktionsgleichung gespalten:

$$C_{28}H_{44}O_2 + 2H_2O = 2C_{13}H_{19}OH + CH_3COOH + 2H_2.$$

Da nach den zur Zeit über das Lactucon vorliegenden Angaben weder seine Formel noch seine Konstitution feststeht, haben wir die Untersuchung dieser Verbindung aufgenommen und erlauben uns nachstehend, die Resultate derselben mitzuteilen.

Darstellung und Eigenschaften des Lactucons.

Das Lactucarium germanicum,[1] welches wir in Arbeit nahmen, stammte aus der Umgegend von Zell an der Mosel und war im Jahre 1900 geerntet worden.

Die Erschöpfung der Rohdroge und der weiteren Verarbeitung des Extraktes erfolgte ausschließlich mit Hilfe vollkommen indifferenter Lösungsmittel. Es wurden nicht etwa Eisessig zum Umkristallisieren oder bei Verarbeitung des Petrolätherauszuges Kalilauge, wie dies Kaßner tat, in Anwendung gebracht; dadurch war die Möglichkeit einer Veränderung

[1] Im Handel unterscheidet man, der Provenienz der Droge entsprechend. ein Lactucarium germanicum, L. gallicum und L. anglicum.



des Lactucons während der Darstellung so gut wie ausgeschlossen.

Die Droge behandelten wir zunächst mit Petroläther auf zweierlei Art: einerseits im Soxhlet'schen Extraktionsapparate, andrerseits durch drei- bis vierwöchentliche Maceration mit der zehnfachen Gewichtsmenge des Extraktionsmittels. In beiden Fällen erhielten wir neben einem harzigen, klebrigen Rückstand eine gelbbraun gefärbte Flüssigkeit von eigentümlichem, schwach narkotischem Geruche.

Bei den späteren, wiederholten Darstellungen gaben wir der Erschöpfung der Droge durch Maceration den Vorzug, da sich auf diese Weise größere Mengen auf einmal verarbeiten lassen. Der filtrierte Petrolätherauszug wurde durch Abdestillieren des Lösungsmittels bis zur Hälfte eingeengt, wobei sich bereits in der Wärme eine körnig kristallinische, gelblich gefärbte Substanz abschied, deren Menge nach dem Erkalten der Flüssigkeit beträchtlich zunahm. Durch Abgießen wurde die Mutterlauge von dem ausgeschiedenen Kristallbrei getrennt und letzterer mehrmals aus heißem Alkohol umkristallisiert.

Die auf diese Weise erhaltene Kristallmasse zeigte jedoch noch eine schwach gelbliche Farbe. Zur weiteren Reinigung wurde dieselbe in Äther gelöst, der ätherische Auszug mit Tierkohle entfärbt, eingeengt und die ausgeschiedenen Kristalle wiederholt aus Alkohol umkristallisiert. Das Umkristallisieren wurde solange fortgesetzt, bis drei aufeinander folgende Fraktionen des Körpers einen konstanten Schmelzpunkt zeigten.

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltene Lactucon stellt einen rein weißen, in kleinen zarten Nadeln kristallisierenden Körper dar und ist vollkommen geschmack- und geruchlos. Es ist weder in kaltem noch in heißem Wasser löslich, löst sich hingegen in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und heißem Alkohol leicht auf.

Der aus Alkohol umkristallisierte und gereinigte Körper schmilzt konstant bei 184° und gab, nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum der Elementaranalyse unterworfen, folgende Werte:

I. 0·1028 *g* Substanz lieferten 0·3029 *g* CO_2 und 0·09635 *g* H_2O.

II. 0·1455 *g* Substanz lieferten 0·4280 *g* CO_2 und 0·1359 *g* H_2O.
III. 0·1448 *g* Substanz lieferten 0·4263 *g* CO_2 und 0·1420 *g* H_2O.
IV. 0·2023 *g* Substanz lieferten 0·5886 *g* CO_2 und 0·1920 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{23}H_{36}O_2$
	I	II	III	IV	
C	80·35	80·25	80·22	79·35	80·23
H	10·41	10·33	10·89	10·54	10·46

Die aus den Analysen berechnete Formel wird durch die Molekulargewichtsbestimmungen, welche nach der Raoult-Beckmann'schen Methode ausgeführt wurden, bestätigt. Als Lösungsmittel wurde Benzol verwendet.

Lösungsmittel 17·4 *g* Benzol, Siedekonstante 26·1°.

	Substanzmenge in Grammen	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht	
			gefunden	berechnet für $C_{23}H_{36}O_2$
1.	0·0600	0·026°	340·6	344
2.	0·1608	0·070°	344·5	—
3.	0·2824	0·130°	325·9	—
4.	0·3669	0·160°	343·0	—

Optisches Verhalten des Lactucons.

Von den früher angeführten Forschern hat keiner das optische Drehungsvermögen des reinen Lactucons bestimmt dagegen wurde von Hesse sowohl, als auch von Kaßner das Drehungsvermögen des Spaltungsproduktes des Lactucons, des bereits erwähnten Lactucerols, gemessen.

Da das optische Verhalten eines Körpers für seine Charakterisierung von großer Wichtigkeit ist, so haben wir das Drehungsvermögen des Lactucons in Chloroformlösung bestimmt.

$2\,g$ Lactucon, in $50\,cm^3$ Chloroform gelöst, zeigten bei 18° C. im Dreidezimeterrohre eine Rechtsdrehung von 6 Graden.[1]

Hieraus berechnet sich das spezifische Drehungsvermögen dieses Körpers nach der Formel:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{\alpha 100}{l.c} = \frac{6 \times 100}{3 \times 4} \text{ zu } 50°.$$

Verseifung des Lactucons.

Das Lactucon, welches, wie aus der Formel $C_{28}H_{36}O_2$ ersichtlich ist, zwei Atome Sauerstoff im Molekül enthält, wird nach Hesse und Kaßner durch schmelzendes Kali in Essigsäure und einen alkoholartigen Körper gespalten, der nach Hesse auch erhalten werden kann, wenn man Lactucon mit alkoholischem Kali kocht. Die Angaben der beiden Forscher über die Eigenschaften des Spaltungsproduktes weisen jedoch beträchtliche Differenzen auf; daher wurde vor allem versucht, das Lactucon mit verdünnten Alkalien zu verseifen. Zu diesem Behufe wurden $2\,g$ des Lactucons mit $50\,cm^3$ einer einprozentigen alkoholischen Kalilösung durch 10 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, hierauf der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und auf einem Absaugfilter gesammelt. Den mit Wasser sorgfältig gewaschenen Körper kristallisierten wir dann aus Alkohol um. Die Verbindung stellt weiße zarte Nadeln dar, die bei 154·5° schmelzen. Wir nennen denselben Lactucol, wobei wir jedoch bemerken, daß er mit dem von unseren Vorgängern beschriebenen Verseifungsprodukt wahrscheinlich nicht identisch ist. Die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2110 *g* Substanz lieferten 0·6455 *g* CO_2 und 0·2136 *g* H_2O.

II. 0·1010 *g* Substanz lieferten 0·3091 *g* CO_2 und 0·1021 *g* H_2O.

III. 0·1320 *g* Substanz lieferten 0·4037 *g* CO_2 und 0·1346 *g* H_2O.

---

[1] Natriumlicht.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{21}H_{34}O$
	I	II	III	
C	83·45	83·46	83·41	83·44
H	11·33	11·23	11·32	11·25

Vergleicht man nun die Formel des Lactucols $C_{21}H_{34}O$ mit der des Lactucons $C_{23}H_{36}O_2$, so sieht man, daß sich die letztere von der ersteren um C_2H_2O unterscheidet, also sich zur ersteren verhält wie der Essigester eines einwertigen Alkohols zu dem entsprechenden Alkohol.

In der Tat ist es uns auch gelungen, in dem wässerigen alkalischen Filtrate, welches bei der Verseifung des Lactucons erhalten wurde, Essigsäure nachzuweisen.

Wiederaufbau des Lactucons aus seinen Spaltungsprodukten Essigsäure und Lactucol.

Um nun die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Ansicht zu beweisen, haben wir nun versucht, das Lactucon durch Acetylierung des Lactucols zu rekonstruieren.

1 *g* Lactucol wurde mit 1 *g* entwässertem Natriumacetat und 10 *g* frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 10 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt, nach einiger Zeit die saure wässerige Lösung von der ausgeschiedenen harzartigen Masse getrennt und letztere unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkristallisiert.

Es resultierte ein Körper, welcher in allen seinen Eigenschaften dem Lactucon gleicht. Diese Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von 185° und gab, der Elementaranalyse unterworfen, folgende Zahlen:

0·1721 *g* Substanz lieferten 0·5062 *g* CO_2 und 0·1629 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{36}O_2$
C	81·20	80·23
H	10·51	10·46

Hiedurch erscheint der einwandfreie Beweis erbracht, daß das Lactucon $C_{23}H_{36}O_2$ der Essigsäureester jenes einwertigen Alkohols ist, welchen wir oben als Lactucol beschrieben haben.

Einwirkung von Brom auf das Lactucon.

Da das Lactucon als Ester eines einwertigen Alkohols $C_{21}H_{33}.OH$ aufgefaßt werden muß, welcher von einem Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{34}$ deriviert, und da ferner letzterer um 10 Wasserstoffatome weniger im Molekül enthält als der entsprechende gesättigte Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{44}$, so wurde vor allem das Verhalten des Lactucons gegen Brom studiert.

0·50 *g* Lactucon wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und zu dieser Lösung unter Kühlung eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff hinzugefügt, welche durch Vermischen mit 2·9081 *g* Brom mit 36·2911 *g* Schwefelkohlenstoff hergestellt worden war.

Bis zur bleibenden Braunfärbung des Reaktionsgemisches wurden 2·75 *g* der erwähnten Bromlösung verbraucht, entsprechend 0·22 *g* Brom. Theoretisch würde die Addition von zwei Atomen Brom zu einem Molekül Lactucon 0·23 *g* Brom erfordern.

Zur Kontrolle wurde die Schwefelkohlenstofflösung des Reaktionsgemisches bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen und das erhaltene Bromprodukt aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert.

Wir erhielten auf diese Weise kleine, gelblich gefärbte Kristallnadeln, deren Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte, da die Substanz beim Erhitzen sich zersetzte.

Eine nach Carius ausgeführte Brombestimmung lieferte folgendes Resultat:

0·30 *g* Substanz gaben 0·2203 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{36}O_2Br_2$
Br.	31·23	31·74

Dieses Ergebnis berechtigt nun zu dem Schlusse, daß das Lactucon im Molekül nur eine doppelte Bindung enthält.

Wie schon erwähnt, leitet sich das Lactuol und daher auch sein Essigester, das Lactucon, von einem Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{34}$ ab, welcher eine doppelte Bindung enthält, da ja das Lactucon zwei Atome Brom addiert. Die noch restierenden acht Kohlenstoffvalenzen müssen demnach derart im Lactuconmolekül verteilt sein, daß eine weitere Anlagerung von Halogen nicht mehr möglich ist. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß im Lactuconmolekül ein Benzolkern vorhanden ist, da ja dem Benzol und seinen Homologen die allgemeine Formel C_nH_{2n+2}—8 H zukommt. Weitere Versuche zur Aufklärung der Konstitution des Lactucons sind noch im Gange und wird binnen kurzem über das Ergebnis derselben berichtet werden.

Studien in der Anthracenreihe.

I. Über Dibenzylanthracen und seine Derivate

von

Eduard Lippmann und **Rodolfo Fritsch.**

Aus dem III. chemischen Laboratorium der Universität des Prof. E. Lippmann.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1904.)

Bei Wiederholung der Versuche, welche die Reindarstellung des Dibenzylanthracens bezweckten, wurden wesentliche Abweichungen von den hier [1] gemachten Angaben beobachtet, so daß eine Überprüfung sämtlicher daselbst beschriebenen Versuche nach meiner Krankheit nicht nur als wünschenswert, sondern auch als notwendig gefunden wurde.

Darstellung des Dibenzylanthracens.

100 *g* Anthracen, 145 *g* Benzylchlorid, 10 *g* Zinkstaub und 1 *l* Schwefelkohlenstoff werden in einem Rundkolben mit aufsteigendem Kühler erhitzt. Zur Darstellung größerer Mengen dieses Kohlenwasserstoffes bedient man sich vorteilhaft eines hiezu geeigneten Apparates. Praktisch erwies sich die Verwendung eines kontinuierlichen Kohlensäurestroms behufs rascher Entfernung der gebildeten Salzsäure, da die Anwesenheit der letzteren den Endpunkt der Reaktion nicht erkennen läßt. Kann man keine Salzsäure mehr nachweisen, so wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen, so lange gewaschen, bis derselbe farblos abläuft.

Das so erhaltene Rohprodukt zeigt nach dem Umkristallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 239 bis 240°. Aus

[1] Monatshefte für Chemie, 1902, 402. Über Dibenzylanthracen von Ed. Lippmann und I. Pollak.

Eisessig werden lange Nadeln erhalten, die bei 241° schmelzen und starke blaue Fluoreszenz zeigen.

Der charakteristische Geruch der Substanz erinnert an Carbylaminbasen, während ihre Derivate geruchlos befunden wurden. Die Ausbeute beträgt 35% der angewendeten Anthracenmenge.

Was die Löslichkeit, das spezifische Gewicht betrifft, so behalten die früher gemachten Angaben ihre Gültigkeit.

Monobromdibenzylanthracen.

Die Bromierung wurde wesentlich verbessert, so daß man nicht mehr wie früher eine verdünnte Bromlösung in eine andere des Kohlenwasserstoffes eintropfen ließ. Das durch Kohlensäuregas verdünnte Brom läßt man Blase für Blase in eine Schwefelkohlenstofflösung des Kohlenwasserstoffes eintreten. Wir bedienten uns hiebei eines Apparates, der alle Kautschukverbindungen ausschließt und dieselben durch Glasschliffe ersetzt. Während nach der ursprünglichen Methode das Monobromid durch Bibromid und unverändertes Dibenzylanthracen verunreinigt erscheint, ist das nach beschriebener Methode dargestellte Präparat, wenn es einmal aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert wurde, chemisch rein, da es den Schmelzpunkt 187° zeigt. Die Ausbeute an Bromid beträgt 82% der theoretischen. Die Angabe, daß die Substanz unter Zersetzung schmilzt, gilt nur für ein nicht vollkommen gereinigtes Präparat, sonst erfolgt die Schmelzung bei raschem Erhitzen bei 187° ohne Zersetzung. Das Bromid bildet kleine, undeutliche, gelbe Kriställchen, die in warmem Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht, in der Kälte hingegen schwer löslich sind. Gegen andere Solventien kommt das Verhalten nicht in Betracht, da es sich mit höher siedenden zersetzt, ebenso findet mit Alkoholen, Phenolen und organischen Säuren Umsetzung statt.

Verhalten gegen Wärme.

Da das Bromid, wie aus obigem ersichtlich, bereits bei 80° sich zu zersetzen beginnt, unter Entwicklung von Bromwasserstoff, so war a priori wahrscheinlich, daß diese

Abspaltung von Säure bei einer zu bestimmenden Temperatur am günstigsten, d. h. bei Vermeidung von Nebenprodukten vor sich gehen würde. Der Versuch hat dieser Anschauung entsprochen, denn wir erhielten durch Erhitzen des Bromides im Xylolbade bei 125 bis 130° einen Kohlenwasserstoff, der, wie nachträglich gezeigt werden soll, als Dibenzalanthracen $C_{56}H_{40}$ zu betrachten ist. Bei 3 *g* Bromid währt die Dauer der Abspaltung zirka 50 Stunden.

Verhalten gegen Wasser.

Wird das Bromid mit viel Wasser lange Zeit bei Gegenwart eines Alkalis gekocht, so erhält man, wie die Beilsteinprobe erwies, ein bromfreies Produkt. Dasselbe hat weder den Charakter noch zeigt es die Zusammensetzung des zu erwartenden Alkohols, sondern wurde identisch befunden mit dem oben erwähnten Kohlenwasserstoff. Die seinerzeit hierüber veröffentlichten Analysenresultate beziehen sich offenbar auf ein durch eine sauerstoffhältige Substanz verunreinigtes Präparat. Es ist leicht, ein solches Gemenge zu erhalten, das aber sich wesentlich in seinen Eigenschaften von dem später zu beschreibenden Alkohol unterscheidet.

3 *g* Bromid wurden mit 1250 *g* Wasser und 1·5 *g* Pottasche 15 Stunden mit aufsteigendem Kühler gekocht und nach dem Trocknen des Produktes auf der Tonplatte zuerst aus Benzol, dann aus Äther mit Soxhletapparat umkristallisiert. Die Eigenschaften, Schmelzpunkt sowie die später mitzuteilende Analyse identifizierten diese Substanz mit Dibenzalanthracen.

Verhalten gegen Kalium und Bleiacetat.

Da die trockenen Salze mit einer Benzollösung des Bromides selbst im Druckrohre unvollständig reagierten und sich immer unverändertes Bromid nachweisen ließ, so wurde eine Benzollösung des Bromides mit einer wässerigen dieser Salze am Rückflußkühler bis zur Bromfreiheit erhitzt.

Wird essigsaures Blei verwendet, so bildet sich in Wasser unlösliches Bleioxybromid, dagegen wird bei Verwendung von Kaliumacetat in Wasser lösliches Bromkalium gebildet. Das in

beiden Fällen erhaltene Produkt wird getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Die hiebei sich bildenden kristallinischen Ausscheidungen erwiesen sich als Dibenzalanthracen, während die Mutterlauge bimolekulares Dibenzalanthracen enthielt, dessen Beschreibung weiter unten erfolgt.

Einwirkung des Bromides auf Chinolin.

Dieselbe verläuft interessanterweise nach zwei verschiedenen, von den Versuchsbedingungen abhängigen Richtungen:

I. Wird ein Molekül Monobrombenzylanthracen in benzolischer Lösung auf 2 Moleküle Chinolin 20 Stunden (bei 10 *g* Bromid) am Wasserbad einwirken gelassen, so scheidet sich Chinolinbromhydrat aus, unter ausschließlicher Bildung des Dibenzalanthracens.

II. Läßt man auf ähnliche Weise ein Molekül Bromid auf ein Molekül Chinolin zirka 10 Stunden (bei 10 *g* Substanz) reagieren und fügt erst dann die gleiche Menge Chinolin hinzu, so entsteht als Hauptprodukt $C_{56}H_{40}$ das bimolekulare Dibenzalanthracen und in kleiner Menge $C_{28}H_{20}$.

Es ist immerhin bemerkenswert, daß Dibenzalanthracen und sein Polymeres nur unter gewissen Bedingungen sich nebeneinander bilden. Da die freiwerdende Bromwasserstoffsäure sofort von Chinolin gebunden wird, so kann an eine Polymerisation durch dieselbe wohl nicht gedacht werden. Vielmehr ist es wahrscheinlich, daß die Abspaltung des Bromwasserstoffes im ersten Falle intramolekular, während dieselbe im zweiten Falle aus 2 Molekülen Bromid erfolgt:

I.

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CHBr \\ | \\ C \\ C_6H_4 \langle | \rangle C_6H_4 \\ C \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CH- \\ | \\ C \\ C_6H_4 \langle | \rangle C_6H_4 \\ C \\ | \\ CH- \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + HBr,$$

II.

$$
\begin{array}{ccccccc}
C_6H_5 & & C_6H_5 & & C_6H_5 & & C_6H_5 \\
| & & | & & | & & | \\
CHBr & & CH_2 & & CH & \text{———} & HC \\
| & & | & & | & & | \\
C & & C & & C & & C \\
C_6H_4\langle\,|\,\rangle C_6H_4 & & C_6H_4\langle\,|\,\rangle C_6H_4 & = & C_6H_4\langle\,|\,\rangle C_6H_4 & & C_6H_4\langle\,|\,\rangle C_6H_4 + 2\,HBr \\
C & & C & & C & & C \\
| & & | & & | & & | \\
CH_2 & & CHBr & & CH & \text{———} & HC \\
| & & | & & | & & | \\
C_6H_5 & & C_6H_5 & & C_6H_5 & & C_6H_5
\end{array}
$$

welche Anschauungen durch die später mitzuteilenden Molekulargewichtsbestimmungen bestätigt werden. 10 *g* Bromid wurden mit 3 *g* Chinolin nach oben beschriebener Weise 10 Stunden erhitzt, dann wurde nach Zusatz der gleichen Chinolinmenge gleich lang erhitzt, vom ausgeschiedenen bromwasserstoffsauren Chinolin abfiltriert und die Benzollösung mit Salzsäure und Wasser geschüttelt, um überschüssiges Chinolin zu entfernen, dann mit Chlorcalcium getrocknet und das Benzol abdestilliert. Der benzolfreie Rückstand wird mit wenig Eisessig ausgekocht, und zwar so oft, als noch etwas gelöst wird. Aus den vereinigten Filtraten scheidet sich das Polymere in gelben kompakten Kristallen aus, während sich im ungelösten Rückstande Dibenzalanthracen befindet. Die Ausbeute betrug bei 10 *g* Ausgangsmaterial an $C_{56}H_{40}$ 3·7 *g* und an $C_{28}H_{20}$ 2·2 *g*, also zusammen 5·9 *g*, während die Theorie 8·1 *g* erwarten läßt, also 72·8%.

Die im Soxhlet mittels Äther gereinigte Substanz schmilzt scharf bei 184°, ist leicht löslich in heißem Benzol, Chloroform mit rötlicher Fluoreszenz, schwerer in Äther, spurenweise in Alkohol. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt lebhafte Grünfärbung ein, zum Unterschiede von Dibenzalanthracen, das gegen dieses Reagens indifferent erscheint.

Analyse:

0·1506 *g* Substanz gaben 0·5192 *g* Kohlensäure und 0·0766 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{56}H_{40}$
C	94·02	94·38
H	5·64	5·62

Molekulargewichtsbestimmung:

Dieselbe wurde nach der Methode von Beckmann (Siedepunkterhöhung) von den Herren Alexander Pollak und Bruno Eissler im I. chemischen Universitätslaboratorium des Hofrats Professor A. Lieben unter der Leitung des Herrn Dr. C. Pomeranz ausgeführt und sagen wir den Herren für ihre Mühewaltung unseren besten Dank.

I. Substanz = 0·2135 *g*.

Gewicht des Lösungsmittels Benzol = 21·7 *g* Δ = 0 035°.

II. Substanz = 0·2995.

Gewicht des Lösungsmittels Benzol = 21·7 *g* Δ = 0 05°.

M Gefunden I.	*M* Gefunden II.	*M* Berechnet für $C_{56}H_{40}$
733 7	720·4	712

Mit Pyridin reagiert das Bromid auf ganz analoge Weise; es bilden sich beide Kohlenwasserstoffe: $C_{56}H_{40}$ Schmelzpunkt 184° und $C_{28}H_{20}$ Schmelzpunkt 236°.

Verhalten des Bromides gegen Eisessig.

Erhitzt man das Bromid mit großem Überschuß von Eisessig, so entweichen Ströme von Bromwasserstoff und dasselbe geht allmählich in Lösung. Das hiebei entstandene Produkt weist jedoch bei verschiedener Zusammensetzung wesentlich andere Eigenschaften auf als das seinerzeit als Alkohol beschriebene Präparat.

Wahrscheinlich lag damals ein Gemenge verschiedener Derivate vor, deren Reinigung mangelhaft durchgeführt wurde.

Die Analyse, die später angegeben werden soll, der Schmelzpunkt sowie andere Eigenschaften ergaben Identität mit dem Dibenzalanthracen. Gleiches Resultat lieferte ein Versuch im Druckrohre bei 145 bis 150°.

Darstellung des Dibenzalanthracens.

Wie dem oben Ausgeführten entnommen werden kann, entsteht dieser Kohlenwasserstoff bei verschiedenen Reaktionen, jedoch nur in geringen Mengen. Hieraus entwickelte sich naturgemäß das Bestreben, ein Verfahren zu finden, welches gestattet, größere Mengen in kurzer Zeit in reinem Zustande darzustellen.

Wir überzeugten uns bald, daß nachfolgende Methode die oben gewünschten Vorzüge besitzt. Erhitzt man das Bromid mit einem kleinen Überschuß von reinem Essigsäureanhydrid, so bemerkt man sofort reichliche Entwicklung von Bromwasserstoff, welcher Umstand uns veranlaßte, da die Korksubstanz von dieser Säure verkohlt wird, diese Operation in eingeschliffenen Apparaten auszuführen.

Die Dauer der Reaktion beträgt bei 5 *g* zirka 5 Minuten. Man kühlt rasch ab und saugt den ausgeschiedenen kristallinischen Niederschlag sofort ab, welcher bald als chemisch reines Dibenzalanthracen erkannt wurde, so daß nach Verdrängung des Anhydrids durch Äther jede weitere Reinigung entfällt. Ausbeute 50% der theoretischen. Die Prüfung auf Reinheit erfolgt durch den Schmelzpunkt und durch das Verhalten gegen Schwefelsäure.

Eigenschaften. Die so dargestellte Substanz schmilzt bei 234 bis 236°, doch wurde bei nach andern Methoden dargestellten Präparaten ein höherer Schmelzpunkt (237 bis 240°) beobachtet, obgleich die Analyse richtige Zahlen lieferte. Dieser Kohlenwasserstoff löst sich im Gegensatze zu dem früher beschriebenen Isomeren sehr schwer in Eisessig, Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, leichter hingegen in warmem Chloroform mit blauer Fluoreszenz und scheidet sich hieraus bei Zusatz von warmem Weingeist in hübschen gelben Kristallen aus.

Im Anhydridfiltrat befindet sich ein Gemenge verschiedener Substanzen: Kohlenwasserstoffe und ein Acetylderivat, dessen Trennung nicht gelang, dessen Anwesenheit aber durch einen Verseifungsversuch und Nachweis von Essigsäure klargestellt werden konnte.

Analyse des nach verschiedenen Methoden dargestellten Kohlenwasserstoffes:

I. 0·1424 *g* Substanz, gewonnen aus Bromid durch Abspaltung von Bromwasserstoffsäure beim Erhitzen, gaben 0·4912 *g* Kohlensäure und 0·0787 *g* Wasser.

II. 0·1536 *g* Substanz, gewonnen durch Kochen des Bromides mit Wasser, gaben 0·5324 *g* Kohlensäure und 0·0852 *g* Wasser.

III. 0·1506 *g* Substanz, erhalten durch Kochen mit Chinolin, gaben 0·5192 *g* Kohlensäure und 0·0766 *g* Wasser.

IV*a*. 0·1507 *g* Substanz, gewonnen durch Erhitzen des Bromides mit Eisessig, lieferten 0·5178 *g* Kohlensäure und 0·0826 *g* Wasser.

IV*b*. 0·1412 *g* Substanz, gewonnen wie bei IV*a*, gaben 0·4895 *g* Kohlensäure und 0·0771 *g* Wasser.

V. 0·1531 *g* Substanz, durch Erhitzen des Bromides mit Essigsäureanhydrid erhalten, gaben 0·5249 *g* Kohlensäure und 0·0884 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	I	II	III	IV*a*	IV*b*	V	Berechnet für $C_{28}H_{20}$
C	94·07	94·53	94·02	93·70	93·94	93·50	94·38
H	6·10	5·62	5·64	5·08	6·02	6·41	5·62

Molekulargewichtsbestimmung:

Ihre Ausführung nach der Methode der Siedepunkterhöhung nach Beckmann ergab folgende Resultate:

I. Substanz = 0·2505 *g*.
Gewicht des Lösungsmittels Benzol = 19·25 *g*, Δ = 0·10 *g*.

II. Substanz = 0·3050 *g*.
Gewicht des Lösungsmittels Benzol = 19·25 *g*, Δ = 0·11 *g*.

M Gefunden I.	*M* Gefunden II.	*M* Berechnet für $C_{28}H_{20}$
339·6	375·8	356

Bromierung des Dibenzalanthracens.

Bei dem Eintropfen einer Bromchloroformlösung in eine gleiche Lösung des Kohlenwasserstoffes fand anfangs Addition statt unter Lösung. Bald jedoch erfolgt Abspaltung von Brom-

wasserstoff, dessen Entwicklung beim Abdestillieren des Chloroforms noch zunimmt.

Der Rückstand erwies sich als bromhaltig, weshalb derselbe durch anhaltendes Kochen mit Xylol vollständig entbromt wurde. Das so erhaltene bromfreie Produkt erweicht nach dem Umkristallisieren aus Chloroform bei 243° und ergab bei der Analyse Zahlen, die auf eine Verunreinigung mit Xylol schließen lassen. Wird die Entbromung mit Eisessig vollendet, so erhält man ein bei 199° schmelzendes Präparat, das, mit Kalihydrat verseift, essigsaures Kalium lieferte.

Anilinderivat des Dibenzylanthracens.

Wird das Bromid $C_{28}H_{21}Br$ mit 2 Molekülen Anilin am Wasserbade bei Gegenwart von Chloroform erwärmt, so bemerkt man die Ausscheidung von Anilinbromhydrat. Es wurden 10 *g* Bromid in der zehnfachen Menge Chloroform gelöst und 4 *g* Anilin zugefügt. Nach 10 Stunden wurde vom Anilinbromhydrat abfiltriert, zur Trockene eingeengt, mit Äther aufgenommen, um überschüssiges Anilin zu entfernen, und der Rückstand im Soxhlet mit wasserfreiem Äther extrahiert. Man erhält so gelblichgrüne Kristalle, die bei 233° scharf zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Während Chloroform diese Substanz leicht löst, nimmt Äther, Alkohol, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff sie schwer auf.

Die Verbindung hält, wie Analysen zeigten, hartnäckig Wasser zurück, das nicht durch Trocknen im Trockenkasten eliminiert werden kann, da die Verbindung zersetzlicher Natur ist. Durch Umkristallisieren des Anilinderivates aus wasserfreien Solventien erhält man es aber wasserfrei.

Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz:

0·1572 *g* Anilinderivat gaben 0·5240 *g* Kohlensäure und 0·0841 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{34}H_{28}N$
C	90·90	90·89
H	5·94	6·01
N	—	3·10

Der Stickstoff läßt sich hier nach Lassaigne mit Natrium deutlich nachweisen; eine quantitative Bestimmung desselben konnte jedoch wegen des so geringen Stickstoffgehaltes $(3 \cdot 10\,\%)$ nicht ausgeführt werden, da eine derartige Bestimmung sehr große Mengen Substanz in Anspruch nehmen würde.

Da die Strukturformel des Dibenzylanthracens 4 Benzolkerne aufweist, so wird durch diese Anhäufung negativer Gruppen die basische Natur des Anilins wesentlich beeinflußt, so daß dieses Derivat sich gegen Mineralsäuren inert verhält. Auch verhält es sich passiv gegen Methyljodid und Essigsäure-Anhydrid im Druckrohre.

Von den möglichen Konstitutionsformeln dürfte eine der zwei folgenden in Betracht kommen:

I.

$$\begin{array}{ccccc} & & C_6H_5 & & \\ & & | & & \\ & & CH & \diagdown & \\ & & | & & \\ & & C & & \\ C_6H_4 & \diagup\!\!\diagdown & | & \diagup\!\!\diagdown\, C_6H_4 & N-C_6H_5H_2 \\ & & C & & \\ & & | & & \\ & & CH & \diagup & \\ & & | & & \\ & & C_6H_5 & & \end{array}$$

II.

$$\begin{array}{ccc} & C_6H_5 & \\ & | & \\ & CH-(NC_6H_5H) & \\ & | & \\ & C & \\ C_6H_4 & | & C_6H_4 \\ & C & \\ & | & \\ & CH_2 & \\ & | & \\ & C_6H_5 & \end{array}$$

Die Formel I scheint dem Verhalten der Substanz gegen Säuren und Jodmethyl besser Rechnung zu tragen, da hier der Stickstoff fünfwertig ist. Auch spricht die Erfahrung entschieden dafür, daß die Bromwasserstoffsäure-Abspaltung mit dem Wasserstoff der CH_2-Gruppe, die an den Kohlenstoff, in der Mesostellung, gebunden ist, stets erfolgt.

Äthoxyldibenzylanthracen.

Bereits in der ersten Mitteilung wurde seine Bildung wie Zusammensetzung beschrieben. Man erhält dasselbe in guter Ausbeute, wenn man zu einer kochenden Benzollösung des Bromides $C_{28}H_{21}Br$ langsam Weingeist zutropfen läßt; hiebei scheidet sich der Ester unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoffsäure, aus. Die weißen Kriställchen schmelzen aus

Äther umkristallisiert, bei 197°, dagegen aus Benzol erhalten bei 217°, welche Differenz durch den Gehalt an Kristallbenzol zu erklären ist. Eine gewogene Menge des aus Benzol umkristallisierten Produktes wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 178° getrocknet; die Gewichtsabnahme beträgt 4·25%.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{28}H_{21}OC_2H_5)_4 . C_6H_6$
C_6H_6	4·25	4·60

Hiebei sinkt der Schmelzpunkt auf 194°. Ferner kann auch durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äther die Verbindung benzolfrei erhalten werden.

Analyse:

0·1897 *g* Substanz gaben 0·6241 *g* Kohlensäure und 0·1099 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{26}O$
C	89·72	89·55
H	6·43	6·46

Wir überzeugten uns schließlich, daß das Bromid ganz analog auf Methyl- und Amylalkohol reagiert, so daß diese Methode zur Darstellung der Alkyläther eine allgemeine genannt werden kann.

Verseifung des Äthers.

Dieselbe erfolgt nicht beim Erhitzen mit alkoholischem Ätzkali selbst im Druckrohre, wohl aber, wenn man den Äther mit fünfprozentiger Schwefelsäure lange Zeit kocht. 5 *g* wurden mit 100 cm^3 dieser Säure 60 Stunden über freiem Feuer erhitzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und nach dem Trocknen aus einem Gemenge von Chloroform und Weingeist umkristallisiert. Im Destillate des schwefelsauren Filtrates konnte mittels der Jodoformreaktion sicher Weingeist nachgewiesen werden.

Analyse:

II. 0·1582 *g* der erhaltenen Substanz ergaben 0·4543 *g* Kohlensäure und 0·0955 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{56}H_{42}O$
C	91·73	92·05
H	6·00	5·75

Die Reaktionsgleichung dürfte wie folgt verlaufen:

$$2C_{28}H_{21}-O-C_2H_5+H_2O = 2C_2H_5-OH+C_{28}H_{21}-O-C_{28}H_{21}.$$

Seine Konstitutionsformel wäre:

```
  C6H5                C6H5
   |                   |
  HC--------O---------CH
   |                   |
   C                   C
C6H4<|>C6H4       C6H4<|>C6H4
   C                   C
   |                   |
  CH2                 CH2
   |                   |
  C6H5                C6H5
```

Eigenschaften. Diese Substanz, welche in Lösung bläulich fluoresziert, kristallisiert in weißen Schuppen, die bei 213 bis 215° schmelzen, leicht löslich in Chloroform, Benzol, schwerer dagegen in Äther sind.

Acetat des Oxydibenzylanthracens.

Läßt man das Bromid auf Silberacetat einwirken, so verläuft die Reaktion nach zwei Richtungen. Einerseits wird Bromwasserstoffsäure abgespalten, die unter Bildung von Essigsäure Bromsilber bildet, während andrerseits ein Atom Brom durch den Rest $-O-C_2H_3O$ ersetzt wird.

Obgleich die Umsetzung bereits in der Kälte erfolgt, sahen wir uns doch veranlaßt, dieselbe bei Wasserbadtemperatur auszuführen, da die Produkte besser charakterisiert sind und die Reaktionsdauer gekürzt wird. Das Bromid, in Chloroform gelöst, wurde mit gewogener Menge im Vakuum vollständig getrockneten Silberacetates kurze Zeit digeriert. Eine Probe zeigte nach vollständiger Entfernung des Chloroforms und

der sich bildenden Essigsäure, daß das Brom vollständig eliminiert war.

Die Dauer der Reaktion betrug bei 5 *g* Bromid und 2·7 *g* Silberacetat zirka 12 Minuten.

Das ausgeschiedene Bromsilber wird abgesaugt und so lange gewaschen, bis dasselbe einheitlich gefunden wurde. Die gesammelten Filtrate wurden abdestilliert und der Rückstand mit Äther aufgenommen, vom unlöslichen Anteil, der aus Dibenzalanthracen (Schmelzpunkt 236°) besteht, getrennt.

Die ätherische Lösung scheidet beim längeren Stehen einen Niederschlag ab, der nach der Reinigung, Lösen in Chloroform, Fällen mit Weingeist bei 158° erweicht und als Essigester des entsprechenden Alkohols angesehen werden muß.

Bei dem oben beschriebenen Versuch erhielt man 1·5 *g* Acetat und 2·5 *g* Kohlenwasserstoff.

Die Reaktion geht also nach folgenden zwei Gleichungen vor sich:

$$\text{I. } C_{28}H_{21}Br + CH_3—COOAg = AgBr + CH_3—COOH + C_{28}H_{20}.$$

$$\text{II. } C_{28}H_{21}Br + CH_3—COOAg = AgBr + C_{28}H_{21}—O—CO—CH_3.$$

E i g e n s c h a f t e n. Der Ester erwies sich als leicht löslich in kaltem Chloroform, Äther; schwer hingegen wird derselbe von Weingeist (blaue Fluoreszenz), Benzin, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Er bildet weiße Kristalle, die sich mit Schwefelsäure grün färben.

A n a l y s e:

0·1496 *g* Substanz gaben 0·4753 *g* Kohlensäure und 0·0792 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{24}O_2$
C	86·44	86·53
H	5·88	5·70

Oxydibenzylanthracen.

Da, wie oben erwähnt, das Acetat in Weingeist schwer löslich ist, so geht die Verseifung mit alkoholischem Kali sehr langsam vor sich. Erhitzen im Druckrohr bei höherer Temperatur erwies sich als nachteilig, da unter diesem Umstand ein Gemenge von Dibenzalanthracen und seines Polymeren neben nur geringen Mengen Alkohol entsteht.

Bei Verarbeitung von 1 *g* Acetat währte die Verseifung 10 Stunden, nach welcher Zeit die alkoholische Lauge erneuert wurde, um weitere 10 Stunden erhitzt zu werden. Aus den vereinigten Filtraten wurde die Hauptmenge Alkohol abdestilliert, angesäuert, der ausgeschiedene flockige Niederschlag abgesaugt und nach dem Trocknen einer nochmaligen zehnstündigen Verseifung unterworfen. Die durch Waschen mit Wasser von Salzen befreite Substanz wurde nach dem Trocknen im Vakuum mit wenig Äther aufgenommen und durch Filtrieren von etwaigen Spuren von Kohlenwasserstoff getrennt.

Nach dem Abdunsten des Äthers wird der Rückstand aus viel Weingeist umkristallisiert. Der Alkohol scheidet sich in fleischroten Kriställchen aus, die bei 151° scharf schmelzen. In Weingeist gelöst zeigen diese rote Fluoreszenz. Von Chloroform und Benzol werden diese leichter aufgenommen.

Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz:

I. 0·1488 *g* Substanz gaben 0·4879 *g* Kohlensäure und 0·0797 *g* Wasser.

II. 0·1506 *g* Substanz gaben 0·4942 *g* Kohlensäure; die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{28}H_{22}O$
	I	II	
C	89·43	89·49	89·83
H	5·95	—	5·85

Daß hier wirklich ein Alkohol vorliegt, geht aus dem unzweideutigen Verhalten dieser Verbindung gegen Acetylchlorid hervor. Erhitzt man den Alkohol längere Zeit mit diesem Chlorid, so wird unter Entwicklung von Salzsäuregas das Acetat regeneriert, was durch den Schmelzpunkt, Verhalten gegen Lösungsmittel und die wieder auftretende bläuliche Fluoreszenz bestätigt wurde.

Da die Konstitutionsformel dieses Alkohols

$$
\begin{array}{ccc}
 & C_6H_5 & \\
 & | & \\
 & CH{-}OH & \\
 & | & \\
 & C & \\
C_6H_4 & \diamond\!| & C_6H_4 \\
 & C & \\
 & | & \\
 & CH_2 & \\
 & | & \\
 & C_6H_5 &
\end{array}
$$

wäre, so ist derselbe als sekundärer Alkohol aufzufassen, der bei der Oxydation ein Keton oder Anthrachinon und Benzoesäure geben kann, was durch weitere Versuche zu beweisen wäre.

Ähnliche Versuche mit dem analog dargestellten Dibromdibenzylanthracen sollen demnächst mitgeteilt werden.

Über Derivate des Diacetonalkamins

(II. Mitteilung)

von

Moritz Kohn.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1904.)

Bei der Einwirkung von Aldehyden auf das Diacetonamin entstehen, wie die Untersuchungen von Heintz,[1] E. Fischer[2] und Antrick[3] gelehrt haben, Abkömmlinge des Ketohexahydropyridins, die sogenannten »zyklischen Acetonbasen«:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! \begin{matrix} C.NH_2 \\ | \\ CH_2.CO.CH_3 \end{matrix} + R.CHO = \begin{matrix} & NH & \\ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C & & CH.R \\ CH_2 & & CH_2 \\ & CO & \end{matrix} + H_2O.$$

Diese Ringschließung wurde bei Anwendung verschiedener aliphatischer wie auch aromatischer Aldehyde beobachtet. Indes ist das erste Glied in der Reihe der zyklischen Acetonbasen, das bei der Einwirkung von Formaldehyd auf das Diacetonamin entstehen sollte,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! \begin{matrix} C.NH_2 \\ | \\ CH_2CO.CH_3 \end{matrix} + H.CHO = \begin{matrix} & NH & \\ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C & & CH_2 \\ CH_2 & & CH_2 \\ & CO & \end{matrix} + H_2O,$$

---

[1] Annalen, *189*, 214; *191*, 122; *193*, 62.

[2] Berl. Ber., *16*, 2236 und *17*, 1793.

[3] Annalen, *227*, 370.

bisher unbekannt geblieben. Es scheint dies wohl an dem im Vergleiche mit den andern Aldehyden häufig anomalen Verhalten des Formaldehyds zu liegen.

In der folgenden Abhandlung soll über die Einwirkung des Formaldehyds auf das Diacetonalkamin, das von mir vor einiger Zeit beschriebene Methyldiacetonalkamin[1] und das Äthyldiacetonalkamin[2] berichtet werden, während die Einwirkung anderer Aldehyde auf diese Aminoalkohole späteren Untersuchungen vorbehalten bleibt.

Was das Diacetonalkamin betrifft, so war zu erwarten, daß dasselbe auf Formaldehyd in dem folgenden Sinne einwirken würde:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\! \underset{\displaystyle CH_2.CHOH.CH_3}{\overset{}{C.NH_2}} + CH_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\! \underset{\displaystyle CH_2.CHOH.CH_3}{C.N:CH_2} + H_2O.$$

Es konnte aber auch nicht unmöglich erscheinen, daß bei der Einwirkung des Formaldehyds ein analoger Ringschluß erfolgen dürfte wie bei der Einwirkung von Aldehyden auf das Diacetonamin:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\! \underset{\displaystyle CH_2.CHOH.CH_3}{C.NH_2} + CH_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\! C \begin{matrix} & NH & \\ \diagup & & \diagdown \\ | & & CH_2 \\ CH_2 & & CH_2 \\ \diagdown & & \diagup \\ & CHOH & \end{matrix} + H_2O.$$

Ein solches Kondensationsprodukt wäre der der erwähnten bisher unbekannten zyklischen Acetonbase zugehörige sekundäre Alkohol.

Bezüglich der Einwirkung des Formaldehyds auf das Methyldiacetonalkamin sowie auf das Äthyldiacetonalkamin war einerseits zu erwarten, daß sie in der gleichen Weise verlaufen würde wie die Einwirkung des Formaldehyds auf andere sekundäre Amine, wobei nach den Beobachtungen von

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1904, p. 137 bis 139.

[2] Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers werden im experimentellen Teile beschrieben.

Kolotow,[1] Ehrenberg[2] und Henry[3] Methylendiaminderivate entstehen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_3.NH.C\langle^{CH_3}_{CH_3} \\ | \\ CH_2.CHOH.CH_3 \\ CH_2.CHOH.CH_3 \\ | \\ CH_3.NH.C\langle^{CH_3}_{CH_3} \end{matrix} + CH_2O = CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_3N.C\langle^{CH_3}_{CH_3} \\ \quad | \\ \quad CH_2.CHOH.CH_3 \\ \quad CH_2.CHOH.CH_3 \\ \quad | \\ \diagdown CH_3N.C\langle^{CH_3}_{CH_3} \end{matrix} + H_2O$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} C_2H_5NH.C\langle^{CH_3}_{CH_3} \\ | \\ CH_2.CHOH.CH_3 \\ CH_2.CHOH.CH_3 \\ | \\ C_2H_5NH.C\langle^{CH_3}_{CH_3} \end{matrix} + CH_2O = CH_2 \begin{matrix} \diagup C_2H_5N.C\langle^{CH_3}_{CH_3} \\ \quad | \\ \quad CH_2.CHOH.CH_3 \\ \quad CH_2.CHOH.CH_3 \\ \quad | \\ \diagdown C_2H_5N.C\langle^{CH_3}_{CH_3} \end{matrix} + H_2O$$

Andrerseits konnte auch hier möglicherweise die Bildung von Oxypiperidinen erfolgen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle \begin{matrix} C.NHCH_3 \\ | \\ CH_2.CHOH.CH_3 \end{matrix} + CH_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle C \begin{matrix} N(CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \qquad CH_2 \\ CH_2 \qquad CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CHOH \end{matrix} + H_2O$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle \begin{matrix} C.NHC_2H_5 \\ | \\ CH_2.CHOH.CH_3 \end{matrix} + CH_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle C \begin{matrix} N(C_2H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \qquad CH_2 \\ CH_2 \qquad CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CHOH \end{matrix} + H_2O$$

Aus meinen in den folgenden Blättern dargelegten Versuchen geht jedoch hervor, daß sich keine dieser Erwartungen

---

[1] Beilstein's Handbuch, I, p. 1151.
[2] Journal für prakt. Chemie, (2), 36, 119.
[3] Berl. Ber., 26; Ref. 934.

bestätigt hat, sondern die Einwirkung des Formaldehyds auf die drei Aminoalkohole folgendermaßen verläuft:

I. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C.NH_2 \,|\, CH_2.CHOH.CH_3 + CH_2O = $ (Ring: NH, CH_2, O, CH — CH_3, CH_2, C $<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$) $+ H_2O$

II. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C.NHCH_3 \,|\, CH_2.CHOH.CH_3 + CH_2O = $ (Ring: N — CH_3, CH_2, O, CH — CH_3, CH_2, C $<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$) $+ H_2O$

III. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C.NHC_2H_5 \,|\, CH_2.CHOH.CH_3 + CH_2O = $ (Ring: N — C_2H_5, CH_2, O, CH — CH_3, CH_2, C $<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$) $+ H_2O$

Demgemäß stellen die so erhaltenen Produkte Abkömmlinge des bisher unbekannten Tetrahydrometaoxazins dar:

(Ring: N, CH, O, CH_2, CH, CH) — *m*-Oxazin

(Ring: NH, CH_2, O, CH_2, CH_2, CH_2) — Tetrahydrometaoxazin

Derivate, die sich vom völlig hydrierten Metaoxazinring ableiten, sind meines Wissens bisher noch nicht beschrieben

worden und die in dieser Abhandlung beschriebenen drei Körper sind die ersten Repräsentanten dieser Reihe.

Wohl sind eine Anzahl von Abkömmlingen des nicht völlig hydrierten Metaoxazinringes bereits dargestellt worden. Hiezu sind namentlich die Pentoxazoline zu rechnen, deren Kenntnis wir den Arbeiten von Gabriel und Elfeldt,[1] Luchmann[2] und Kahan[3] verdanken. Auch das Stellungsisomere des Tetrahydrometaoxazins, das Tetrahydroparaoxazin,

N
CH CH
CH CH_2
O

p-Oxazin

NH
CH_2 CH_2
CH_2 CH_2
O

Tetrahydroparaoxazin

ist von Knorr[4] als Muttersubstanz des Morphins erkannt und später synthetisch dargestellt worden. Knorr hat diese dem Piperidin in ihrem chemischen wie auch physikalischen Verhalten außerordentlich ähnliche Base Morpholin genannt und eingehend untersucht.[5] Alkylderivate des Morpholins sind desgleichen von Knorr[6] auf synthetischem Weg erhalten und genau beschrieben worden.

Unter den Gründen, welche mich veranlassen, die aus den erwähnten drei Aminoalkoholen bei der Einwirkung von Formaldehyd entstehenden Basen als Tetrahydrometaoxazinderivate anzusprechen, sind vor allem ihre niederen Siedepunkte zu erwähnen.

Die Base aus Formaldehyd und Diacetonalkamin siedet unter Atmosphärendruck unzersetzt von 149 bis 152° (unkorr.), die Base aus Formaldehyd und Methyldiacetonalkamin von 166 bis 168° (unkorr.) und die Base aus Äthyldiacetonalkamin

[1] Berl. Ber., *24*, 3213.
[2] Berl. Ber., *29*, 1428.
[3] Berl. Ber., *30*, 1319.
[4] Berl. Ber., *22*, 1113 und 2081.
[5] Annalen, *301*, 1 u. f.
[6] Annalen, *301*, 10 u. f.

und Formaldehyd von 176 bis 180° (unkorr.). Sämtliche eingangs erwähnten Substanzen, die möglicherweise hätten entstehen können, müßten bedeutend höhere Siedetemperaturen aufweisen.

Alle drei Basen sind einsäurig, wie die Untersuchung ihrer Salze — es wurden ihre Chloroplatinate, Aurichlorate und Pikrate dargestellt — erwies.

Die Base aus Formaldehyd und Diacetonalkamin ist sekundär. Denn sie ließ sich quantitativ in ein Nitrosamin überführen, das im Vakuum unzersetzt destilliert werden konnte. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die genannte Base wurde ein Monoacetylderivat erhalten, das auch unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierbar ist und ausgesprochen basischen Charakter zeigt; denn es löste sich in verdünnten Säuren unter Erwärmung und lieferte ein Aurichlorat, das jedoch anomal zusammengesetzt ist. Die Base aus Formaldehyd und Diacetonalkamin ist ferner als sekundäre Base durch ihr Verhalten bei der Alkylierung charakterisiert. Hiebei wurde ein Jodmethylat erhalten, dessen Identität mit dem durch Addition von Jodmethyl an die Base aus Formaldehyd und Methyldiacetonalkamin entstehenden Produkte festgestellt wurde:

```
                  NH                                 CH3  J  CH3
                                                        \ | /
CH3 \      C /        \ CH2                                N
CH3 /        |          |          →        CH3 \      C /        \ CH2
       CH2   \         / O                   CH3 /        |          |
                  CH                                CH2   \         / O
                  |                                            CH
                  CH3                                          |
                                                               CH3

                  CH3                                CH3  J  CH3
                  |                                     \ | /
                  N                                        N
CH3 \      C /        \ CH2                  CH3 \      C /        \ CH2
CH3 /        |          |     + JCH3  =      CH3 /        |          |
       CH2   \         / O                          CH2   \         / O
                  CH                                           CH
                  |                                            |
                  CH3                                          CH3
```

Auch hier wurde auf die Analyse der Jodmethylate wegen der Schwierigkeit, diese Substanzen völlig rein[1] darzustellen, verzichtet. Sie wurden in die Chlormethylate übergeführt und aus den letzteren die Chloroplatinate und Aurichlorate dargestellt. Beide Doppelsalze, die ausgehend von jedem der beiden Jodmethylate erhalten wurden, stimmten in Schmelzpunkt, Kristallform und allen andern Eigenschaften überein.

Die aus dem Methyldiacetonalkamin sowie aus dem Äthyldiacetonalkamin bei der Einwirkung von Formaldehyd entstehenden Basen sind tertiäre Basen, die keine Hydroxylgruppe mehr enthalten. Die Base aus Methyldiacetonalkamin und Formaldehyd addiert Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollständig. Hingegen verbindet sie sich mit Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, rascher jedoch in der Wärme. Die Base aus Äthyldiacetonalkamin und Formaldehyd verbindet sich desgleichen leicht mit Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur. Das Jodäthylat der methylierten Base muß identisch sein mit dem Jodmethylat der äthylierten Base:

$$\begin{array}{ccc} & C_2H_5 & \\ & | & \\ & N & \\ {CH_3 \atop CH_3}\!>C & & CH_2 \\ CH_2 & & O \\ & CH & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array} + JCH_3 = \begin{array}{ccc} & C_2H_5\diagdown \overset{J}{|} \diagup CH_3 & \\ & N & \\ {CH_3 \atop CH_3}\!>C & & CH_2 \\ CH_2 & & O \\ & CH & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & | & \\ & N & \\ {CH_3 \atop CH_3}\!>C & & CH_2 \\ CH_2 & & O \\ & CH & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array} + JC_2H_5 = \begin{array}{ccc} & CH_3\diagdown \overset{J}{|} \diagup C_2H_5 & \\ & N & \\ {CH_3 \atop CH_3}\!>C & & CH_2 \\ CH_2 & & O \\ & CH & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1904, p. 137.

Die Identität des Jodäthylates der methylierten Base und des Jodmethylates der äthylierten Base wurde ebenfalls in der Weise nachgewiesen, daß in beiden Additionsprodukten das Jod durch Chlor ersetzt wurde und aus jeder der beiden Chlorverbindungen das Aurichlorat und Chloroplatinat dargestellt wurde. Die Vergleichung dieser beiden Doppelsalze ergab ihre vollständige Übereinstimmung in allen Eigenschaften.

Die hier beobachtete Bildung von Abkömmlingen des Tetrahydrometaoxazins erscheint leicht verständlich auf Grund der Angaben Henry's[1] über die Einwirkung des Formaldehyds auf Amine. Der genannte Forscher gibt nämlich an, daß primäre wie auch sekundäre Amine in der ersten Phase mit Formaldehyd unter Bildung von Derivaten des Aminomethanols reagieren:

$$\text{I.} \quad R.NH_2 + CH_2O = R.NH.CH_2.OH$$

$$\text{II.} \quad {R \atop R}\!\!>\!NH + CH_2O = {R \atop R}\!\!>\!N.CH_2OH$$

Allerdings sind dies meist unbeständige Körper, die dann weitergehende Zersetzungen erleiden. Im vorliegenden Falle müßte also die Einwirkung des Formaldehyds im Sinne der Auffassung Henry's zunächst in der folgenden Weise verlaufen:

$$\text{I.} \quad {CH_3 \atop CH_3}\!\!>\!\underset{\displaystyle CH_2.CHOH.CH_3}{\overset{}{C}}.NH_2 + CH_2O = {CH_3 \atop CH_3}\!\!>\!\underset{\displaystyle CH_2.CHOH.CH_3}{C}.NH.CH_2OH$$

$$\text{II.} \quad {CH_3 \atop CH_3}\!\!>\!\underset{\displaystyle CH_2.CHOH.CH_3}{C}.NHCH_3 + CH_2O = {CH_3 \atop CH_3}\!\!>\!\underset{\displaystyle CH_2.CHOH.CH_3}{C}.\overset{\displaystyle /CH_3}{N}.CH_2OH$$

$$\text{III.} \quad {CH_3 \atop CH_3}\!\!>\!\underset{\displaystyle CH_2.CHOH.CH_3}{C}.NH.C_2H_5 + CH_2O = {CH_3 \atop CH_3}\!\!>\!\underset{\displaystyle CH_2.CHOH.CH_3}{C}.\overset{\displaystyle /C_2H_5}{N}.CH_2OH$$

Die so entstehenden Körper sind, wie unmittelbar ersichtlich, hinsichtlich ihrer Konstitution den δ-Glykolen sehr ähnlich

[1] Bull. Soc. Chim. [3], *13*, 157.

welch letztere bekanntlich leicht und glatt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in ihre inneren Anhydride[1] übergehen. Der Umstand, daß diese in der ersten Reaktionsphase gebildeten zweiwertigen Alkohole nicht isoliert worden sind, spricht dafür, daß hier schon bei der Versuchstemperatur und ohne Einwirkung einer verdünnten Säure Anhydrisierung unter Bildung der entsprechenden δ-Oxyde erfolgt:

I. $\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!C(NH.CH_2OH).CH_2.CHOH.CH_3 = \frac{CH_3}{CH_3}\!>\!C\,\langle NH,\ CH_2,\ O,\ CH(CH_3),\ CH_2 \rangle + H_2O$

II. $\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!C(N(CH_3).CH_2OH).CH_2.CHOH.CH_3 = \frac{CH_3}{CH_3}\!>\!C\,\langle N(CH_3),\ CH_2,\ O,\ CH(CH_3),\ CH_2 \rangle + H_2O$

III. $\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!C(N(C_2H_5).CH_2OH).CH_2.CHOH.CH_3 = \frac{CH_3}{CH_3}\!>\!C\,\langle N(C_2H_5),\ CH_2,\ O,\ CH(CH_3),\ CH_2 \rangle + H_2O$

Spätere Versuche werden zeigen, ob auch andere Aldehyde mit dem Diacetonalkamin, seinem Methyl- und Äthylderivat gleichfalls unter Bildung von Abkömmlingen des Tetra-

[1] Lipp, Berl. Ber., *18*, 3283 und 3286; Demjanov, Beilstein's Handbuch, I, 309. Zur Erklärung der Anhydridbildung siehe Lieben, Monatshefte für Chemie, 1902, p. 65 und 66.

hydrometaoxazins reagieren. Auch soll die Einwirkung von Aldehyden auf das mit dem Diacetonalkamin stellungsisomere β-Oxyisohexylamin[1] untersucht werden. Hingegen wird die Ausdehnung der Untersuchung auf andere dem Diacetonalkamin und dem β-Oxyisohexylamin analog konstituierte Oxyamine sich voraussichtlich schwer durchführen lassen; denn Aminoalkohole, welche die Hydroxyl- und die Amidogruppe in 1, 3-Stellung zueinander enthalten, sind, soweit aus der Literatur hervorgeht, nur in geringer Anzahl bekannt und außerdem schwer zugänglich.

Schließlich wird in dieser Mitteilung auch über die Einwirkung von Jodmethyl auf das β-Oxyisohexylamin berichtet. Es ist aus demselben ebenso wie aus dem Diacetonalkamin[2] bei vollständiger Methylierung das Jodmethylat

$$\begin{array}{l} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C(OH) \\ \qquad | \\ \qquad CH_2.CH.N \langle \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ J \end{matrix} \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad CH_3 \end{array}$$

erhalten worden, das nach Überführung in das zugehörige Chlormethylat durch Darstellung des Chloroplatinates und des Aurichlorates charakterisiert wurde.

Die diesem Jodmethylat entsprechende Ammoniumbase kann ebenso wie die dem Jodmethylat aus dem Diacetonalkamin entsprechende Ammoniumbase[3] als ein Homologes des Homocholins von Partheil[4] betrachtet werden:

$$\begin{array}{l} CH_2.N \langle \begin{matrix} OH \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \\ | \\ CH_2.CH_2.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C.N \langle \begin{matrix} OH \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \\ \qquad | \\ \qquad CH_2.CHOH.CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3.CH.N \langle \begin{matrix} OH \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \\ \qquad | \\ \qquad CH_2.C.(OH) \\ \qquad CH_3 \diagup \diagdown CH_3 \end{array}$$

Homocholin — Ammoniumbase aus dem Diacetonalkamin — Ammoniumbase aus dem β-Oxyisohexylamin

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1902, p. 756 bis 758.

[2] M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1904, p. 142 bis 144.

[3] Monatshefte, 1904, p. 148.

[4] Annalen, *268*, 175.

Die genaue Untersuchung dieser beiden isomeren Ammoniumbasen steht noch aus und soll demnächst in Angriff genommen werden.

Experimentelles.

Darstellung der Base $C_7H_{15}NO$ durch Einwirkung von Formaldehyd auf das Diacetonalkamin.

In frisch destilliertes Diacetonalkamin[1] wurde die äquimolekulare[2] Menge Formaldehyd in Form der ungefähr 38prozentigen wässerigen Lösung langsam und unter häufigem Umschütteln eingetropft. Hiebei erwärmte sich die Flüssigkeit ziemlich stark. Dann wurde ungefähr 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nun war der Formaldehydgeruch völlig verschwunden. In das Reaktionsgemisch wurde jetzt festes Kali solange eingetragen, als dasselbe noch in Lösung ging. Die abgeschiedene Base wurde mit Äther aufgenommen und die alkalische Lösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther von den noch gelösten Anteilen der Base befreit.

Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden mit festem Kali getrocknet und sodann durch Abdestillieren vom Äther befreit. Die zurückgebliebene Rohbase ging bei der Destillation unter Atmosphärendruck von 148 bis 155° über. Nach neuerlichem Trocknen über metallischem Natrium destillierte die Hauptmenge von 149 bis 152° (unkorr.) als wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von intensiv aminartigem, aber nebenbei gewürzigem und betäubendem Geruche. Die Analysen ergaben:

I. 0·2301 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2367 *g* Wasser und 0·5443 *g* Kohlensäure.

II. 0·2239 *g* lieferten, nach Dumas verbrannt, 21·4 cm^3 feuchten Stickstoff bei 20° C. und 756 *mm* Barometerstand.

---

[1] M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1904, p. 141 und 142.

[2] Bei Anwendung eines Überschusses an Formaldehyd entstehen hoch siedende Produkte.

III. 0·2090 *g* lieferten, nach Dumas verbrannt, 20·4 cm^3 feuchten Stickstoff bei 18° C. und 745 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_{15}NO$
	I	II	III	
C	64·51	—	—	65·02
H	11·43	—	—	11·73
N	—	10·88	11·04	10·87

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0200 *g* bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 136 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}NO$
m	133·7	129·19

Die Base zieht begierig Wasser und Kohlensäure an; beim Vermischen mit Wasser erfolgt Erwärmung. Aus 13 *g* Diacetonalkamin und der entsprechenden Menge Formaldehyd wurden 10 *g* vom Siedepunkte 149 bis 152° gewonnen.

Das Chlorhydrat bleibt nach dem Abdampfen der mit verdünnter Salzsäure neutralisierten wässerigen Lösung der Base als zähflüssiger Sirup zurück, der keinerlei Neigung zur Kristallisation zu besitzen scheint.

Die mit verdünnter Salzsäure neutralisierte wässerige Lösung der Base liefert, mit Goldchloridlösung versetzt, eine gelblichweiße Fällung, die sich beim Schütteln als gelbbraunes Öl absetzt. Die ölige Ausscheidung erstarrt nach einiger Zeit und gleichzeitig erfüllt sich die Flüssigkeit mit einer gelben kristallinischen Fällung. Das Doppelsalz wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und, nachdem es im Vakuum getrocknet war, analysiert.

I. 0·4005 *g* ließen nach dem Glühen 0·1681 *g* metallisches Gold zurück.
II. 0·4031 *g* ließen nach dem Glühen 0·1691 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_7H_{15}NO.HCl+AuCl_3$
Au......	41·97	41·95	42·03

In heißem Wasser ist das Aurat bedeutend leichter löslich als in kaltem; die heiß gesättigte Lösung trübt sich beim Erkalten und beginnt das Doppelsalz zunächst ölig abzuscheiden. Es schmilzt zwischen 140 und 143°.

Eine mäßig konzentrierte salzsaure Lösung der Base gibt auf Zusatz von Platinchloridlösung keine Fällung. Erst beim Einengen im Vakuum über Schwefelsäure scheidet sich das Chloroplatinat allmählich ab. Es bildet farnkraut- und kammartig angeordnete Aggregate glänzender Nädelchen. Das abgesaugte und mit Wasser nachgewaschene Salz wurde für die Analyse verwendet.

I. 0·4230 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat hinterließen beim Glühen 0·1227 *g* metallisches Platin.
II. 0·3624 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen 0·1050 *g* metallisches Platin nach dem Glühen zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$2C_7H_{15}NO.HCl+PtCl_4$
Pt.....	29·00	28·97	29·16

Die Pikrinsäureverbindung wurde bereitet durch Erwärmen der wässerigen Lösung der Base mit in Wasser verteilter Pikrinsäure. Das Pikrat schied sich hiebei zum Teil als dickes, braunes Öl ab. Die heiß gesättigte wässerige Lösung trübte sich beim Erkalten zunächst und bald darauf schieden sich stäbchenförmige Kriställchen in großer Menge ab. Das Salz wurde durch

Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser, Alkohol und schließlich mit Äther nachgewaschen und vakuumtrocken analysiert.

0·1718 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 24·6 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 732 *mm* Barometerstand und 21·5° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}NO.C_6H_3N_3O_7$
N........	15·66	15·67

Der Schmelzpunkt dieses Salzes scheint von der Art des Erhitzens abhängig zu sein; so wurde beobachtet, daß manchmal schon bei 118° die Substanz geschmolzen war, während bei andern Schmelzpunktsbestimmungen erst bei 131° Verflüssigung eintrat, nachdem schon bei 124° ein Erweichen bemerkt worden war.

Nitrosoverbindung der Base $C_7H_{15}NO$.

5 *g* der Base wurden in ungefähr 40 *cm*³ Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Zu dieser Lösung wurde die doppelte der berechneten Menge Kaliumnitrit in Form einer konzentrierten wässerigen Lösung hinzugegeben. Die Flüssigkeit trübte sich fast augenblicklich und in kurzer Zeit hatte sich ein gelbes Öl über der wässerigen Lösung abgeschieden. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch bis auf etwa 80° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Öl abgehoben und die wässerige Lösung ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden mit verdünnter Kalilauge durchgeschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und schließlich mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Als der nach dem Verjagen des Äthers zurückgebliebene Rückstand im Vakuum destilliert wurde, ging alles von 129 bis 131° bei einem Drucke von 22 bis 24 *mm* als gelbe, nicht gerade sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, angenehm aromatischem Geruch über. Die Ausbeute betrug über 4 *g*. Die Analysen führten zu den folgenden Zahlen:

I. 0·2328 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1894 *g* Wasser und 0·4570 *g* Kohlensäure.

II. 0·2868 *g* lieferten, nach Dumas verbrannt, 44·7 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 19·5° C. und 745 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_7H_{14}N_2O_2$
C.......	53·54	—	53·09
H.......	9·04	—	8·94
N.......	—	17·51	17·75

Die Molekulargewichtsbestimmungen nach Bleier-Kohn ergaben:

I. 0·0201 *g* Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 131·5 *mm* Paraffinöl.

II. 0·0199 *g* Substanz bewirkten eine Druckerhöhung von 132·5 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_7H_{14}N_2O_2$
m........	162	159·2	158·22

Diese Zahlen lassen keinen Zweifel obwalten, daß die Nitrosoverbindung

N.NO
CH_3 CH_3 > C — CH_2 — O — CH — CH_2 (Ring)
CH
|
CH_3

vorliegt.

Acetylierung der Base $C_7H_{15}NO$.

5 *g* der bei 149 bis 152° siedenden Base wurden mit 30 *g* frisch destillierten Essigsäureanhydrids zusammengebracht, wobei schwache Erwärmung erfolgte. Das Gemisch wurde

dann am Rückflußkühler bis auf die Siedetemperatur erwärmt. Nach wenigen Minuten hatte sich jetzt die Flüssigkeit rotbraun verfärbt. Nach zweistündigem Kochen wurde erkalten gelassen und mit verdünnter Kalilauge solange versetzt, bis die Hauptmenge des überschüssigen Essigsäureanhydrids zersetzt war; hierauf wurde Pottasche bis zur Sättigung eingetragen. Das abgeschiedene Öl wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückgebliebene Rohprodukt im Vakuum destilliert. Es ging schon bei der ersten Destillation unter einem Drucke von etwa 19 *mm* vollständig von 123 bis 125° über; bei nochmaliger Rektifikation destillierte fast alles bei 125° bei einem Drucke von 19 *mm*. Das Acetat ließ sich auch unter Atmosphärendruck unzersetzt destillieren; es zeigte hiebei den Siedepunkt 235 bis 237° (unkorr.). Die Analysen der bei gewöhnlichem Drucke destillierten Substanz ergaben:

I. 0·2641 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2386 *g* Wasser und 0·6144 *g* Kohlensäure.

II. 0·2175 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 15·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 22° C. und 749 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_7H_{14}NO(CH_3.CO)$
C......	63·44	—	63·07
H......	10·04	—	10·03
N......	—	7·95	8·20

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0284 *g* Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 180·5 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{17}NO_2$
m	166·8	171·21

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß ein Monoacetylderivat der Base $C_7H_{15}NO$ vorliegt. Dasselbe stellt eine farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem Estergeruche dar, die mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist. Auch in verdünnten Säuren ist die Substanz, und zwar unter Erwärmung löslich. Ihre salzsaure Lösung liefert mit Goldchlorid eine lichtgelbe Fällung, die sich bald zu gelbbraunen Öltröpfchen vereinigt. Die ölige Ausscheidung erstarrt in kurzer Zeit kristallinisch. Das feste Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0·3690 *g* vakuumtrockenes Doppelsalz hinterließen beim Glühen 0·1065 *g* metallisches Gold.

II. 0·3778 *g* vakuumtrockener Substanz ließen geglüht 0·1089 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{17}NO_2HCl + AuCl_3$
	I	II	
Au	28·86	28·82	38·57

Der Goldgehalt dieses Doppelsalzes weicht, wie aus diesen Zahlen ersichtlich, sehr erheblich von dem von der Theorie geforderten Wert ab; es liegt demnach hier jedenfalls eine anomal zusammengesetzte Verbindung vor.

Einwirkung von Jodmethyl auf die Base $C_7H_{15}NO$.

3 *g* der Base wurden mit 10 *g* Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung zusammengebracht. Das Gemisch wurde zunächst 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Um die Reaktion zu beenden, wurde dann noch ungefähr 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und hierauf

das unveränderte Jodmethyl und der überschüssige Methylalkohol abdestilliert. Hiebei blieb ein braunroter, beim Erkalten kristallinisch erstarrender Sirup zurück, der zunächst mit starker Kalilauge (50prozentig) verrührt wurde. Dieses Gemisch wurde mit Äther geschüttelt, um die in Freiheit gesetzten Basen aufzunehmen, die ätherische Lösung sodann abgegossen, das Jodmethylat auf Glaswolle abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Die abgegossene ätherische Lösung wurde mit überschüssigem Jodmethyl versetzt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion stehen gelassen. Der in der Flüssigkeit entstandene gelbbraune Niederschlag wurde abgesaugt, mit Äther nachgewaschen, dann mit 50prozentiger Kalilauge verrieben, neuerlich über Glaswolle abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und mit dem ersten Anteile vereinigt. Die gesamte Menge dieses rohen Jodmethylates wurde in Wasser gelöst, die wässerige Lösung mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und hierauf mit frisch gefälltem, überschüssigem Chlorsilber bis etwa auf die Siedetemperatur erwärmt. Die durch Filtration vom entstandenen Jodsilber und vom überschüssigen Chlorsilber befreite Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft, der zurückgebliebene sirupöse Rückstand mit Methylalkohol ausgezogen und das ungelöst bleibende Chlorkalium abfiltriert. Nach dem Abdampfen des Methylalkohols blieb das Chlormethylat als Sirup zurück, der nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure zu kristallisieren begann, aber erst nach Wochen vollständig erstarrt war. Die wässerige Lösung dieses Chlormethylates gibt mit Goldchloridlösung eine lichtgelbe, pulverige Fällung. In ziemlich viel heißem Wasser war dieselbe löslich und schoß beim Erkalten in wolligen, glänzenden Nädelchen an. Die Analyse ergab:

0·2882 *g* vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·1142 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{20}NOCl + AuCl_3$
Au	39·62	39·65

In kaltem Wasser ist das Doppelsalz sehr schwer löslich. Es schmilzt bei 241° unter starker Zersetzung, nachdem es vorher eine orangegelbe Farbe angenommen hat.

Beim Versetzen der wässerigen Lösung des Chlormethylates mit Platinchloridlösung entsteht eine allmählich sich vermehrende gelbrote, kristallinische Fällung. In heißem Wasser löst sich der Niederschlag und fällt beim Erkalten in körnigen Kriställchen aus.

0·3182 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0857 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2\,C_9H_{20}NOCl + PtCl_4$
Pt......	26·93	26·90

Darstellung der Base $C_8H_{17}NO$ durch Einwirkung von Formaldehyd auf das Methyldiacetonalkamin.

Die Einwirkung des Formaldehyds auf das Methyldiacetonalkamin wurde in derselben Weise vorgenommen wie die Einwirkung des Formaldehyds auf das Diacetonalkamin. Die Rohbase ging bei der ersten Destillation vollständig von 164 bis 169° über. Nach neuerlichem, mehrstündigem Trocknen über metallischem Natrium wurde der Siedepunkt 166 bis 168° (unkorr.) beobachtet. Die Analysen ergaben:

I. 0·2092 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2241 *g* Wasser und 0·5102 *g* Kohlensäure.

II. 0·1422 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 12·8 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 22° C. und 746 *mm* Barometerstand.

III. 0·2206 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 18·9 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 23° C. und 749 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III	Berechnet für $C_8H_{17}NO$
C.......	66·51	—	—	67·03
H.......	11·90	—	—	11·99
N.......	—	10·00	9·51	9·81

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0247 *g* Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 150·5 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NO$
m	149·35	143·21

Die Substanz riecht der aus Diacetonalkamin und Formaldehyd gewonnenen Verbindung ähnlich, jedoch weniger stark; mit Wasser mischt sie sich unter Erwärmung. Aus 13 *g* Methyldiacetonalkamin und der entsprechenden Menge Formaldehyd wurden 12 *g* der destillierten reinen Base gewonnen.

Ihr Chlorhydrat bleibt beim Eindampfen der mit verdünnter Salzsäure neutralisierten wässerigen Lösung als dicker, farbloser Sirup zurück, der bisher nicht in fester Form erhalten wurde.

Die mit Salzsäure angesäuerte, nicht allzu verdünnte wässerige Lösung der Base gibt mit Platinchloridlösung eine pulverige Fällung von lichtorangegelber Farbe. In heißem Wasser löst sich der Niederschlag und fällt beim Erkalten als sandiges, glänzendes Kristallpulver aus.

0·2913 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0817 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2C_8H_{17}NO.HCl+PtCl_4$
Pt	28·04	27·99

Bei Zusatz von Goldchloridlösung zu der mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Lösung der Base erhält man einen gelben voluminösen Niederschlag. Derselbe löst sich in heißem Wasser ziemlich leicht, der ungelöst bleibende Rest schmilzt hiebei zu einem dunklen Öl; beim Erkalten der heiß gesättigten Lösung schießt das Doppelsalz in lebhaft glänzenden Blättchen an.

0·3033 *g* vakuumtrockenes Aurichlorat ließen beim Glühen 0·1230 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NO.HCl+AuCl_3$
Au	40·55	40·81

Dieses Aurichlorat erweicht bei etwa 80°, ein großer Teil schmilzt gegen 120°, die letzten Anteile erst bei 130° und darüber, bei 136° ist es völlig geschmolzen.

Die Pikrinsäureverbindung wurde durch Versetzen der wässerigen Lösung der Base mit einer heiß gesättigten wässerigen Pikrinsäurelösung als zähflüssiger, braungelber Sirup erhalten. In ziemlich viel heißem Wasser löste sich das Salz und fiel beim Erkalten in feinen Nädelchen aus.

0·1699 *g* vakuumtrockenes Pikrat lieferten, nach Dumas verbrannt, 23·1 cm^3 feuchten Stickstoff bei 24° C. und 741 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NO.C_6H_3N_3O_7$
N........	14·86	15·08

Es schmilzt zwischen 171 und 173°.

Addition von Jodmethyl an die Base $C_8H_{17}NO$.

3 *g* der Base wurden mit Jodmethyl im Überschusse versetzt. Sofort schied sich unter Erwärmung ein weißer Körper ab. Dann wurde mit Methylalkohol verdünnt und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Die Lösung zeigte nunmehr neutrale Reaktion.

Sie wurde zunächst mit Äther versetzt, um das noch in Lösung befindliche Jodmethylat auszufällen. Der Niederschlag wurde durch Absaugen von der gelben ätherischen Mutterlauge getrennt und auf dem Saugfilter mit Äther nachgewaschen, wobei die Substanz fast rein weiß wurde.

Die wässerige Lösung dieses Jodmethylates wurde mit überschüssigem Chlorsilber auf die Siedetemperatur erwärmt. Nachdem das gebildete Jodsilber und das überschüssige Chlorsilber abfiltriert worden war, wurde ein Teil der wässerigen Lösung des Chlormethylates mit Goldchloridlösung versetzt. Die entstandene pulverige Fällung wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·3617 *g* des Aurichlorates ließen beim Glühen 0·1438 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{20}NOCl+AuCl_3$
Au.......	39·76	39·65

Durch Umkristallisieren aus ziemlich viel heißem, etwas Salzsäure enthaltendem Wasser wurde das Doppelsalz in dünnen, glänzenden Nädelchen erhalten.

0·3003 *g* des umkristallisierten vakuumtrockenen Aurichlorates ließen beim Glühen 0·1188 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{20}NOCl+AuCl_3$
Au.......	39·56	39·65

Dieses Aurichlorat schmolz bei 240° unter starker Zersetzung.

Der andere Teil der wässerigen Lösung des Chlormethylates wurde mit Platinchloridlösung versetzt und hierauf bis zur Lösung des entstandenen kristallinischen Niederschlages erwärmt. Nach der Filtration fiel beim Erkalten das Doppelsalz in körnigen Kriställchen aus. Die Analysen ergaben:

I. 0·3989 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·1070 *g* metallisches Platin zurück.

II. 0·3767 *g* ließen beim Glühen 0·1013 *g* Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $2\,C_9H_{20}NOCl + PtCl_4$
	I	II	
Pt	26·82	26·89	26·90

Dieses Chloroplatinat zeigte auch beim Erhitzen im Kapillarröhrchen genau das gleiche Verhalten wie das Chloroplatinat, das aus dem bei der Methylierung der Base $C_7H_{15}NO$ entstehenden Jodmethylat bereitet worden war. In beiden Fällen begannen sich die Doppelsalze bei etwa 245° zu schwärzen und bei 255° schmolzen sie unter lebhaftem Aufschäumen und vollständiger Schwärzung (gleichzeitig an demselben Thermometer beobachtet).

Der Vergleich der Aurichlorate und der Chloroplatinate beweist somit die Identität des Jodmethyladditionsproduktes von $C_8H_{17}NO$ mit dem bei der Methylierung von $C_7H_{15}NO$ erhaltenen Jodmethylat.

Addition von Jodäthyl an die Base $C_8H_{17}NO$.

Die mit Äther verdünnte Base wurde mit überschüssigem Jodäthyl versetzt. Nach einigen Tagen beginnt die Abscheidung des Jodäthylates in Form eines weißen Niederschlages. Da aber die Einwirkung des Jodäthyls auf die Base bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam vor sich geht, wurde, bevor noch die gesamte Menge der Base sich umgesetzt hatte, das gebildete Jodäthylat abgesaugt. Die mit Äther gewaschene und nachher

getrocknete Substanz wurde in Wasser gelöst, mit Chlorsilber entjodet und das das Chloräthylat enthaltende Filtrat mit Goldchloridlösung versetzt. Der entstandene lichtgelbe, voluminöse, in kaltem Wasser fast unlösliche Niederschlag wurde aus ziemlich viel heißem, etwas Salzsäure enthaltendem Wasser umkristallisiert. Es wurde so ein in feinen Nädelchen kristallisierendes Doppelsalz erhalten.

0·3721 *g* vakuumtrockenes Aurichlorat ließen beim Glühen 0·1436 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{22}NOCl + AuCl_3$
Au	38·59	38·57

Es beginnt sich bei 175° unter Erweichen orangegelb zu färben und ist bei 204° zu einer braunroten Flüssigkeit geschmolzen.

In der Wärme verbindet sich die Base $C_8H_{17}NO$ viel rascher mit Jodäthyl. 3 *g* der Base wurden mit Jodäthyl im Überschuß in äthylalkoholischer Lösung 5 Stunden im Einschmelzrohr auf 110° erhitzt. Der Röhreninhalt hatte nach dem Erhitzen eine braunrote Farbe angenommen und zeigte keine alkalische Reaktion mehr. Bei Zugabe von Äther schied sich das Jodäthylat als rotbraune, sirupöse Masse ab. Dieselbe wurde durch Abgießen von der ätherischen Mutterlauge getrennt, mit Wasser aufgenommen und mit Chlorsilber entjodet. Die so erhaltene wässerige Lösung des Chloräthylates war durch freies Jod gelbbraun gefärbt. Beim Einengen auf dem Wasserbade verflüchtigte sich das gelöste Jod. Die nunmehr farblose, mit Wasser verdünnte Lösung wurde zur Darstellung des Chloroplatinates verwendet. Dasselbe wurde durch Zusatz von Platinchloridlösung als lichtorangegelber kristallinischer Niederschlag erhalten, der beim Umkristallisieren aus heißem Wasser als Kristallmehl ausfiel.

0·2146 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0557 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2\,C_{10}H_{23}NOCl + PtCl_4$
Pt......	25·95	25·90

Darstellung des Äthyldiacetonalkamins.

Dieser Aminoalkohol wurde durch Reduktion des zugehörigen Aminoketons, des Äthyldiacetonamins, erhalten, das bei der Einwirkung von Äthylamin auf Mesityloxyd entsteht:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big> C = CH.CO.CH_3 + C_2H_5.NH_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big> C \begin{matrix} / NHC_2H_5 \\ | \\ CH_2.CO.CH_3 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big> C \begin{matrix} / NH.C_2H_5 \\ .CH_2.CO.CH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big> C \begin{matrix} / NH.C_2H_5 \\ .CH_2.CHOH.CH_3 \end{matrix}$$

25 *g* Mesityloxyd wurden mit 40 *g* einer 33prozentigen Äthylaminlösung (d. i. etwas mehr als die berechnete Menge) bis zur vollständigen Klärung durchgeschüttelt. Die bei der Bildung der Ketonbase auftretende Erwärmung wurde durch zeitweises Kühlen gemäßigt. Zur Vollendung der Einwirkung wurde ungefähr eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und hierauf durch langsames Zusetzen von verdünnter Salzsäure zu der mit Eisstücken versetzten Flüssigkeit angesäuert. Es trat jetzt deutlicher Mesityloxydgeruch auf. Die Reduktion wurde in der Weise vorgenommen, daß in diese Lösung langsam und unter häufigem Umrühren die doppelte der berechneten Menge $4^1/_2$ prozentigen Natriumamalgams eingetragen und gleichzeitig durch fortwährenden Zusatz von verdünnter Salzsäure die Reduktionsflüssigkeit stets bei saurer Reaktion erhalten wurde. Nachdem das Amalgam aufgebraucht war, wurde auf dem Wasserbad eingeengt. Hiebei hatte sich ein braunes Harz abgeschieden, von dem abgegossen wurde. Durch starke Kalilauge wurde die Base freigemacht und durch Einleiten von auf etwa 190° überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Als die alkalische Reaktion der übergehenden Anteile verschwunden

war, wurde das durch darin suspendierte Öltröpfchen getrübte Destillat mit Salzsäure neutralisiert und hierauf auf dem Wasserbad eingedampft. Es blieb hiebei ein rotbrauner Sirup zurück, der durch Versetzen mit konzentrierter Kalilauge zerlegt wurde. Die rohe Base wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit festem Kali getrocknet und durch Abdestillieren vom Äther befreit.

Der Rückstand ging, unter Atmosphärendruck destilliert, innerhalb weniger Grade um 190° über, im Destillierkölbchen blieb ein braunes Harz zurück. Nach mehrmaliger Fraktionierung wurde eine ammoniakalisch riechende farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte 189 bis 191° (unkorr.) erhalten. Die Analysen ergaben:

I. 0·2197 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2536 *g* Wasser und 0·5331 *g* Kohlensäure.

II. 0·1783 *g* Substanz lieferten, nach **Dumas** verbrannt, 15·8 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 19° C. und 746 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{19}NO$
	I	II	
C.......	66·18	—	66·11
H.......	12·84	—	13·22
N.......	—	9·99	9·67

Die Molekulargewichtsbestimmung nach **Bleier-Kohn** ergab:

0·0199 *g* Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 126·5 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{19}NO$
m	143·1	145·23

Aus 25 *g* Mesityloxyd wurden 15 *g* Äthyldiacetonalkamin erhalten.

Das Chloroplatinat ist in Wasser nicht gerade sehr schwer löslich. Denn es fällt nur dann sofort aus, wenn man eine nicht allzu verdünnte wässerige Lösung der Base mit Salzsäure ansäuert und hierauf mit Platinchloridlösung versetzt. Die so erhaltene orangerote Fällung wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und vakuumtrocken analysiert.

0·3582 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0993 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2C_8H_{19}NO.HCl + PtCl_4$
Pt	27·72	27·86

Das Salz läßt sich auch aus heißem, verdünntem Alkohol umkristallisieren. Die Analyse des umkristallisierten Salzes ergab:

0 3639 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·1007 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2C_8H_{19}NO.HCl + PtCl_4$
Pt	27·67	27·86

Darstellung der Base $C_9H_{19}NO$ durch Einwirkung von Formaldehyd auf das Äthyldiacetonalkamin.

Auch hier wurde der Formaldehyd in der Weise auf den Aminoalkohol zur Einwirkung gebracht wie auf das Diacetonalkamin und auf das Methyldiacetonalkamin. Nur scheidet sich in diesem Falle die gebildete Base, da sie mit Wasser nicht in allen Verhältnissen mischbar ist wie ihre niederen Homologen $C_7H_{15}NO$ und $C_8H_{17}NO$, zum größten Teil als Öl über ihrer wässerigen Lösung ab. Nachdem das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen worden war, wurden

die beiden Schichten voneinander getrennt, die wässerige mit konzentrierter Kalilauge versetzt und hierauf mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit festem Kali getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers ging alles von 176 bis 182° unter Atmosphärendruck über. Die nochmals über metallischem Natrium getrocknete Base destillierte der Hauptmenge nach von 176 bis 180° (unkorr.). Ihr Geruch ähnelt sehr der Base aus Formaldehyd und Methyldiacetonalkamin.

Ich lasse die Zahlen der Analysen folgen:

I. 0·2271 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2452 *g* Wasser und 0·5695 *g* Kohlensäure.

II. 0·1598 *g* lieferten, nach Dumas verbrannt, 13 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 23° C. und 733 *mm* Barometerstand.

III. 0·2476 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 19·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 19° C. und 746 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_{19}NO$
	I	II	III	
C	68·39	—	—	68·69
H	11·99	—	—	12·21
N	—	8·83	8·88	8·93

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0213 *g* Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 122 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{19}NO$
m	158·87	157·23

Aus 10 *g* Äthyldiacetonalkamin und der entsprechenden Menge Formaldehyds wurden 7·5 *g* vom Siedepunkte 176 bis 180° gewonnen.

Das Chlorhydrat der Base blieb beim Abdampfen der mit verdünnter Salzsäure neutralisierten wässerigen Lösung auf dem Wasserbad als farbloser, dicker Sirup zurück.

Das Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Es fällt beim Versetzen einer mit verdünnter Salzsäure angesäuerten wässerigen Lösung der Base mit Goldchloridlösung als gelber Niederschlag aus. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser, in dem das Doppelsalz leicht löslich ist, erhält man es in prächtigen, langen Nadeln. Beim Erhitzen in der Kapillare färbt es sich zunächst etwas dunkler und schmilzt sodann von 180 bis 182°.

0·4030 *g* vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·1597 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{19}NOHCl + AuCl_3$
Au	39·62	39·65

Das Chloroplatinat fällt nur aus nicht zu verdünnten Lösungen sofort als kristallinischer Niederschlag aus. In heißem Wasser ist es leicht löslich und schießt bei langsamem Erkalten in glasglänzenden, säulenförmigen, beiderseits an den Enden zugespitzten Kristallen an.

0·3868 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·1034 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2\,C_9H_{19}NO.HCl + PtCl_4$
Pt	26·73	26·90

Die Pikrinsäureverbindung wurde durch Zusammenbringen von heiß gesättigter, wässeriger Pikrinsäurelösung mit der Base in Form einer rotbraunen, harzigen Ausscheidung erhalten, die

nach einiger Zeit erstarrte. Die heiß gesättigte, wässerige Lösung schied beim Erkalten das Salz wiederum zunächst als Harz ab, das beim Reiben mit einem scharfkantigen Glasstabe fest wurde. Beim Einengen dieser Lösung im Vakuum über Schwefelsäure kristallisierte noch eine beträchtliche Menge des Salzes aus. Es wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und zeigte, im Vakuum getrocknet, den Schmelzpunkt 112 bis 115°.

0·1861 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 24·2 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 23° C. und 752 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{19}NO.C_6H_3N_3O_7$
N	14·50	14·53

Addition von Jodmethyl an die Base $C_9H_{19}NO$.

3 *g* der Base wurden mit Jodmethyl im Überschusse versetzt und das Gemisch mit Methylalkohol verdünnt. Nach einigen Stunden begannen sich feine, büschelförmig angeordnete Nadeln abzuscheiden. Nach zwei Tagen war die Einwirkung des Jodmethyls beendet; denn die Flüssigkeit hatte jetzt neutrale Reaktion angenommen. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Jodmethyls und des Methylalkohols blieb das Jodmethylat zurück. Es wurde in Wasser gelöst und die wässerige Lösung durch Behandlung mit Chlorsilber in der bekannten Weise entjodet.

Aus der wässerigen Lösung des Chlormethylates wurde durch Goldchloridlösung das Aurat als gelblichweißer Niederschlag gefällt. Die Fällung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·2987 *g* dieses Aurichlorates ließen beim Glühen 0·1154 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{22}NOCl + AuCl_3$
Au	38·63	38·57

Durch Umkristallisieren aus viel heißem, salzsäurehaltigem Wasser wurde das Aurichlorat in feinen, wolligen Nädelchen erhalten.

0·4560 *g* der vakuumtrockenen Substanz ließen beim Glühen 0·1756 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{22}NOCl + AuCl_3$
Au	38·50	38·57

Beim Erhitzen in der Kapillare verhielt sich dieses Doppelsalz ebenso wie das aus dem Jodäthylat der Base $C_8H_{17}NO$ dargestellte Aurichlorat. Es färbte sich zunächst orangegelb und schmolz dann bei 204° zu einer braunroten Flüssigkeit.

Mit Platinchloridlösung lieferte die Lösung des Chlormethylates eine pulverige Fällung, die in heißem Wasser löslich war und beim Erkalten sich in Form eines kristallinischen Niederschlages abschied.

0·3000 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0780 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2\,C_{10}H_{22}NOCl + PtCl_4$
Pt	26·00	25·90

Die Identität dieses Chloroplatinates mit dem Chloroplatinat des Chloräthylates der Base $C_8H_{17}NO$ geht auch aus dem übereinstimmenden Verhalten beider Doppelsalze beim Erhitzen hervor. Beide Chloroplatinate schwärzten sich gegen 226°; das Chloroplatinat aus dem Jodmethylat der Base $C_9H_{19}NO$ schmolz bei 231° unter Aufschäumen, während das Platindoppelsalz aus dem Jodäthylat von $C_8H_{17}NO$ bei 230° sich unter Aufschäumen verflüssigte (gleichzeitig an demselben Thermometer beobachtet).

Einwirkung von Jodmethyl auf das β-Oxyisohexylamin.

Die Darstellung des Jodmethylates durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Amin geschah in derselben Weise, wie dies beim Diacetonalkamin von mir seinerzeit[1] beschrieben wurde. Aus 12 *g* β-Oxyisohexylamin wurden 12·5 *g* des Jodmethylates gewonnen, das allerdings noch etwas kaliumhältig war. Von dem aus dem Diacetonalkamin bei der Einwirkung von Jodmethyl entstehenden Jodmethylat unterscheidet sich das hier erhaltene Jodmethylat durch seine geringere Zersetzlichkeit; indes wurde auch beim Jodmethylat aus dem β-Oxyisohexylamin auf die Überführung in eine analysenreine Form verzichtet. Durch Schütteln der wässerigen Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber wurde nach der Filtration eine wässerige Lösung des Chlormethylates erhalten, die zur Darstellung des Aurichlorates und des Chloroplatinates verwendet wurde.

Mit Goldchloridlösung lieferte die Lösung des Chlormethylates einen gelben, pulverigen Niederschlag. Aus heißem Wasser schießt das Doppelsalz in fächerförmig angeordneten, glänzenden Nadeln an, die vakuumtrocken von 106 bis 108° schmelzen.

I. 0·3951 *g* Aurichlorat ließen beim Glühen 0·1558 *g* metallisches Gold zurück.

II. 0·2514 *g* ließen beim Glühen 0·0993 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{22}NOCl + AuCl_3$
	I	II	
Au	39·42	39·49	39·50

Bei Zusatz von Platinchloridlösung zur Lösung des Chlormethylates erfolgte keine Fällung. Beim Einengen im Vakuum über Schwefelsäure schieden sich körnige, glasglänzende Kristalle des mit Kaliumplatinchlorid verunreinigten Chloroplati-

[1] Monatshefte für Chemie, 1904, p. 142 bis 144.

nates ab. Der noch in Lösung befindliche Rest des Chloroplatinates konnte durch Zusatz von Alkohol ausgefällt werden. Das Chloroplatinat wurde abgesaugt und aus einem Gemenge von drei Volumteilen Alkohol und einem Volumteile verdünnter Salzsäure, in dem das Doppelsalz in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, umkristallisiert. Es fiel beim Erkalten in blätterigen Kristallen aus, die für die Analyse bei 105° getrocknet wurden.

I. 0·4335 *g* ließen beim Glühen 0·1167 *g* metallisches Platin zurück.
II. 0·2734 *g* ließen beim Glühen 0·0738 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $2\,C_9H_{22}NOCl + PtCl_4$
	I	II	
Pt	26·92	26·99	26·75

Über eine kondensierende Wirkung des Magnesiumäthyljodides

von

Adolf Franke und **Moritz Kohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Nach den zahlreichen Beobachtungen, welche bei der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Aldehyde und Ketone gemacht wurden, insbesondere aber im Hinblick auf die Angaben von A. Kling,[1] welcher bei der Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf das Acetol ein Glykol erhielt, schien es uns nicht unwahrscheinlich, daß auch β-Oxyaldehyde bei der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen β-Glykole liefern könnten.

Wir wählten zu unseren Versuchen eines der am leichtesten zugänglichen Aldole, das Formisobutyraldol, um so mehr, als wir erwarteten, von demselben ausgehend die Reihe der Fossekschen Glykole zu erhalten. So sollte z. B. aus Formisobutyraldol und Magnesiumäthyljodid das Pentan-2, 2-dimethyl-1, 3-diol entstehen:

$$(CH_3)_2 . C \langle {CH_2OH \atop CHO} \rightarrow (CH_3)_2 . C \langle {CH_2OH \atop CHOH . C_2H_5} .$$ [2]

Aus Formisobutyraldol und Magnesiumisopropyljodid das Pentan-2, 2, 4-Trimethyl-1, 3-diol (Oktoglykol):

---

[1] Compt. rend. *137*; 756 bis 758.

[2] Kohn Moritz (Monatshefte für Chemie, 1901) hat allerdings dieses Glykol aus Isobutyraldehyd und Propionaldehyd bei der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf das Aldehydgemenge nicht erhalten.

$$(CH_3)_2.C\langle{}^{CH_2OH}_{CHO} \rightarrow (CH_3)_2.C\langle{}^{CH_2OH}_{CHOHCH\langle{}^{CH_3}_{CH_3}}$$ [1]

Wie aber die nachher zu beschreibenden Versuche ergeben haben, verläuft die Reaktion nicht oder vielleicht nur zum geringen Teil in diesem Sinne, es wirkt vielmehr das Magnesiumäthyljodid kondensierend auf das Aldol ein, und zwar so, daß sich durch Vereinigung von zwei Molekülen ein Ester, der Oxypivalinsäureester des Propan-2,2-dimethyl-1,3-diols, bildet:

$$\underset{\displaystyle CH_2OH}{(CH_3)_2.\dot{C}}.CHO + CHO.\underset{\displaystyle CH_2OH}{\dot{C}}.(CH_3)_2 =$$

$$\underset{\displaystyle CH_2OH}{(CH_3)_2.\dot{C}}.CH_2.O.CO.\underset{\displaystyle CH_2OH}{\dot{C}}(CH_3)_2 \; (C_{10}H_{20}O_4)$$

Die Konstitution dieses Körpers wurde durch die Verseifung mit verdünnter Kalilauge erkannt, wobei er glatt in das Propan-2,2-dimethyl-1,3-diol und in die Oxypivalinsäure zerfällt:

$$\underset{\displaystyle CH_2OH}{(CH_3)_2.\dot{C}}.CH_2 \,\vdots\, O.CO.\underset{\displaystyle CH_2OH}{\dot{C}}(CH_3)_2 + KOH =$$

$$\underset{\displaystyle CH_2OH}{(CH_3)_2\dot{C}}.CH_2OH + COOK.\underset{\displaystyle CH_2OH}{\dot{C}}(CH_3)_2$$

Experimentelles.

Einwirkung von Magnesiumjodäthyl auf das Formisobutyraldol.

51 *g* Formisobutyraldol[2] (ein Molekül), erhalten durch Kondensation von Isobutyraldehyd und Formaldehyd, wurden

[1] Fossek, Monatshefte für Chemie, 1883, 663; Franke, Monatshefte für Chemie, 1896, 85.

[2] Da es uns nicht ausgeschlossen schien, daß das Rohaldol, wie es nach Wessely's Angabe (Monatshefte für Chemie 1900) erhalten wurde, höhere Kondensationsprodukte enthalten könne, haben wir nicht versäumt, uns durch eine Vakuumdestillation von der Reinheit des Ausgangsmaterials zu überzeugen.

zu einer ätherischen Lösung von Magnesiumjodäthyl (ein Molekül), bereitet aus 12 *g* blankem Magnesiumband und 78 *g* Jodäthyl, in kleinen Portionen durch den Rückflußkühler zugesetzt. Anfangs trat stürmische Reaktion ein, späterhin mäßigte sich dieselbe. Nach ungefähr einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade hatten sich zwei Schichten gebildet, ein dickflüssiges, schwach gelbes Öl und darüber eine leicht bewegliche, ätherische Schichte. Das ganze Reaktionsprodukt wurde in gekühlte, verdünnte Schwefelsäure gegossen und ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde mit geglühter Pottasche getrocknet und nach Entfernen des Äthers im Vakuum destilliert. Bei einem Drucke von 10 *mm* ging ein Teil um 110°, die Hauptmenge fast konstant bei 160° über; im Kolben blieb nur sehr wenig zurück.

Das Hauptprodukt (ungefähr 30 *g*) erstarrte allmählich in der Vorlage zu kugeligen, strahligen (wawellitähnlichen) Kristallaggregaten. Dieselben wurden auf der Tonplatte vom anhaftenden Öl befreit und durch Umkristallisieren aus Petroläther in schön ausgebildeten, sternförmig gruppierten, farblosen Kristallen erhalten, die allem Anschein nach rein waren.

Das nach Bleier-Kohn bestimmte Molekulargewicht (gefunden I. 212, II. 212·9) und die bei der Verbrennung erhaltenen Zahlen (H = 8·95%, 9·03%; C = 57·48%, 57·79%) legten den Gedanken nahe, daß ein noch vielleicht durch Trioxymethylen verunreinigtes, dimolekulares Aldol vorliege (Molekulargewicht = 204; C = 58·82%, H = 9·80% berechnet für $C_{10}H_{20}O_4$). Die Vermutung war richtig, denn nach andauerndem Kochen am Rückflußkühler, wobei Dämpfe von Formaldehyd entwichen, und nachheriger Destillation unter vermindertem Drucke wurde der Körper rein erhalten.

Bei der Analyse gaben:

0·2403 *g* Substanz 0·2093 *g* Wasser und 0·5150 *g* Kohlensäure, i. e. 0·02325 *g* H und 0·1404 *g* C.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_{10}O_2)_2$
H	9·68	9·80
C	58·45	58·82

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn gaben 0·0155 *g* Substanz, bei einem Anfangsdruck von ungefähr 12 *mm* im Naphthalindampf vergast, eine Druckerhöhung von 86·5 *mm* Paraffinöl (Konstante für Naphthalin 1147).

Daraus berechnetes Molekulargewicht ....205·5.
Berechnet auf $C_{10}H_{20}O_4$ ....204.

Der Körper ist demnach ein dimolekulares Aldol; er schmilzt bei 51° und siedet bei 156° (10 *mm*). In kleinen Mengen läßt er sich auch unter gewöhnlichem Druck destillieren, wobei er bei 260° (unkorr.) übergeht. Er ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich. Aus Petroläther läßt sich die Substanz umkristallisieren, kann aber dadurch, wie unsere Versuche zeigen, nicht von hartnäckig anhaftendem Trioxymethylen befreit werden. Im reinen Zustand ist sie fast geruchlos.

Verseifung des Körpers $C_{10}H_{20}O_4$ mit Kalilauge.

Ungefähr 1 *g* (0·98 *g*) Substanz wurden mit 30 *cm*³ $^1/_5$ n. Kalilauge längere Zeit ($^1/_2$ Stunde) am Wasserbade erwärmt und nach dem Auskühlen mit Schwefelsäure zurücktitriert, wozu 5 *cm*³ $^1/_5$ n. Säure nötig waren. Es waren demnach bei der Reaktion 25 *cm*³ der Lauge verbraucht worden, was sehr annähernd der berechneten Menge entspricht (0·98 *g* Substanz verbrauchen nach der Gleichung $C_{10}H_{20}O_4 + KOH = C_5H_{12}O_2 + C_5H_9O_3K$ 24 *cm*³ $^1/_5$ n. Lauge), dann wurde überschüssige Kalilauge zugefügt (10 *cm*³ $^2/$n.) und mit Äther im Schacherlapparate extrahiert. Der ätherische Auszug hinterließ das Glykol $C_5H_{12}O_2$. Dasselbe wurde aus Benzol umkristallisiert und so in feinen, verfilzten Nädelchen erhalten, die im Vakuum getrocknet, den Schmelzpunkt 124° [1] zeigten.

Bei der Dampfdichtebestimmung nach Bleier-Kohn gaben 0·0193 *g* Substanz, im Anilindampf unter vermindertem Drucke (15 *mm*) vergast, eine Druckerhöhung von 192·5 *mm*

[1] Da das Glykol sehr hygroskopisch ist, findet man leicht den Schmelzpunkt etwas zu niedrig (Wessely, a. a. O.).



Paraffinöl, Konstante für Anilin = 1060. Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O_2$
M	106·2	104

Der bei der Verseifung entstandene Neutralkörper erwies sich demnach als das schon vielfach beschriebene Pentaglykol[1] (Propan-2, 2-dimethyl-1, 3-diol).

Um die bei der Verseifung entstandene Säure zu gewinnen, wurde die durch Ausäthern vom Neutralprodukte befreite Lösung mit Schwefelsäure im Überschusse versetzt und wieder ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers verblieb eine kristallisierte Säure, die Oxypivalinsäure.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung durch Titration verbrauchten 0·4633 *g* Säure 19·6 cm^3 einer genau $^1/_5$ n. Kalilauge (Indikator Phenolphtaleïn). Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet auf $C_5H_{10}O_3$
M	118·1	118

Das Molekulargewicht wurde auch nach Bleier-Kohn bestimmt. 0·0225 *g* Substanz gaben eine Druckerhöhung von 194 *mm* Paraffinöl, Heizflüssigkeit Anilin, Anfangsdruck ungefähr 15 *mm*, Konstante für Anilin = 1060.

	Gefunden	Berechnet auf $C_5H_{10}O_3$
M	122·9[2]	118

[1] Apel und Tollens, Annalen, *289*, 36; Just, Monatshefte für Chemie, 1896, 76; Wessely, Monatshefte für Chemie, 1900.

[2] Die Säure ist demnach unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig, während sie sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt (Blaise und Marcilly, Bull. Soc., *31*, 308 bis 317). Die Oxypivalinsäure ist von Wessely aus dem Aldol auf verschiedenem Weg erhalten und beschrieben worden (Monatshefte für Chemie 1900 und 1901). Blaise erhielt sie später aus Bromisobuttersäureester und Trioxymethylen (Compt. rend., *134*, 551; Blaise und Marcilly, Bull. Soc., *31*, 110 bis 119; Marcilly, Bull. Soc., *31*, 119 bis 130); doch erwähnen diese Forscher Wessely's Arbeit nicht.

Der Schmelzpunkt wurde in Übereinstimmung mit den vorliegenden Angaben zu 123° gefunden.

Der bei der Einwirkung von Magnesiumjodäthyl in geringerer Menge entstehende Körper, ein dickflüssiges, farbloses Öl, welches unter Atmosphärendruck unzersetzt zwischen 200° und 220° übergeht, konnte bisher nicht rein erhalten werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß derselbe das eingangs erwähnte Glykol vorstellt.

Wir gedenken einerseits diesen Körper eingehend zu untersuchen, andrerseits wollen wir den Ester der Oxydation unterwerfen.

Auch das Studium der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf andere Aldole möchten wir uns vorbehalten

---

Über Derivate des Diacetonalkamins

(III. Mitteilung)

von

Moritz Kohn.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Bei der Einwirkung des Formaldehyds auf das Diacetonalkamin, das Methyldiacetonalkamin sowie auf das Äthyldiacetonalkamin entstehen, wie ich vor kurzem gezeigt habe,[1] Abkömmlinge des Tetrahydrometaoxazins. Anschließend an diese Beobachtung erschien es mir nicht unwahrscheinlich, daß auch andere Aldehyde in der gleichen Weise mit diesen Aminoalkoholen reagieren könnten:

I.
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C.NH_2\!\!-\!CH_2.CHOH.CH_3 + R.CHO = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix} \diagup NH \diagdown \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \qquad O \\ \diagdown CH \diagup \end{matrix}CH.R \;\; (CH\!-\!CH_3) + H_2O$$

II.
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C.NHR'\text{[2]}\!\!-\!CH_2.CHOH.CH_3 + R.CHO = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix} \diagup N(R') \diagdown \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \qquad O \\ \diagdown CH \diagup \end{matrix}CH.R \;\; (CH\!-\!CH_3) + H_2O$$

[1] Über Derivate des Diacetonalkamins (II. Mitteilung).

[2] R soll CH_3 oder C_2H_5 bezeichnen.

Versuche, die ich mit dem Diacetonalkamin und seinem Monomethylderivat einerseits, mit Isobutyraldehyd und Benzaldehyd andrerseits ausgeführt habe, haben meine Erwartung bestätigt. Es wurden hiebei vier einsäurige Basen erhalten, die wiederum vor allem ihrer verhältnismäßig niederen Siedepunkte wegen als Tetrahydrometaoxazinderivate aufzufassen sind. Die Basen aus Diacetonalkamin und Isobutyraldehyd sowie aus Diacetonalkamin und Benzaldehyd sind sekundär, wie durch die Darstellung der Nitrosoverbindungen nachgewiesen wurde. Die Basen aus Isobutyraldehyd und Methyldiacetonalkamin sowie aus Benzaldehyd und Methyldiacetonalkamin sind tertiär. Man kann annehmen, daß die Umsetzung der Aminoalkohole mit den Aldehyden in zwei Phasen verläuft, wie dies bereits für die Einwirkung des Formaldehyds in der zweiten Mitteilung ausführlich dargelegt worden ist. Für das Diacetonalkamin würde demgemäß das folgende Schema gelten:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}C.NH_2\\|\\CH_2.CHOH.CH_3\end{matrix} + R.CHO = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}C.NH.CHOH.R\\|\\CH_2.CHOH.CH_3\end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}C.NH.CHOH.R\\|\\CH_2.CHOH.CH_3\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\!C\begin{matrix}\quad NH\quad\\ \diagup\quad\diagdown\\ |\qquad\quad|\\ \diagdown\quad\diagup\\ CH\\|\\CH_3\end{matrix}\begin{matrix}CH.R\\ \\O\end{matrix} + H_2O \quad (\text{Ring: } C-NH-CH.R-O-CH(CH_3)-CH_2)$$

Und für das Methyldiacetonalkamin:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}CNHCH_3\\|\\CH_2.CHOH.CH_3\end{matrix} + R.CHO = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}\quad\diagup CH_3\\C.N.CHOH.R\\|\\CH_2.CHOH.CH_3\end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}\quad\diagup CH_3\\C.N.CHOH.R\\|\\CH_2.CHOH.CH_3\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\!C\begin{matrix}CH_3\\|\\N\\ \diagup\quad\diagdown\\ |\qquad\quad|\\ \diagdown\quad\diagup\\ CH\\|\\CH_3\end{matrix}\begin{matrix}CH.R\\ \\O\end{matrix} + H_2O \quad (\text{Ring: } C-N(CH_3)-CH.R-O-CH(CH_3)-CH_2)$$

Einwirkung von Isobutyraldehyd auf das Diacetonalkamin.

Äquimolekulare Mengen frisch destillierten Diacetonalkamins und acetonfreien Isobutyraldehyds (der Aldehyd in ganz geringem Überschusse) wurden in einer Stöpselflasche zusammengebracht. Nach wenigen Minuten erwärmte[1] sich das Gemisch ziemlich lebhaft und trübte sich durch ausgeschiedene Wassertröpfchen; es wurde bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Durch Eintragen von geglühter Pottasche wurde der gebildeten Base die Hauptmenge des Wassers entzogen. Hierauf wurde mit Äther verdünnt, filtriert und die ätherische Lösung neuerlich mehrere Stunden über geglühter Pottasche getrocknet. Der nach dem Verjagen des Äthers erhaltene Rückstand wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert. Hiebei ging fast alles von 169 bis 174° über. Nach mehrfacher Fraktionierung destillierte das Produkt von 171 bis 173° (unkorr.) bei 744 *mm* als wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von aminartigem und gleichzeitig an Isobutyraldehyd erinnerndem Geruch.

Die Analysen ergaben:

I. 0·1621 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1746 *g* Wasser und 0·4147 *g* Kohlensäure.

II. 0·2598 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 19·2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 19° C. und 755 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{21}NO$
	I.	II.	
C	69·77	—	70·07
H	11·97	—	12·39
N	—	8·44	8·20

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

[1] Um Verluste an Aldehyd zu vermeiden, ist es zweckmäßig, zu kühlen.

0·0260 *g* Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 138 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

		Berechnet für $C_{10}H_{21}NO$
m........	171·4	171·25

Diese Zahlen entscheiden für die Formel $C_{10}H_{21}NO$; im Sinne der eingangs gegebenen Darlegung ist dieser Base die Konstitution:

NH
$CH_3 \diagdown$ C — CH.CH $\langle$ CH_3 / CH_3
$CH_3 \diagup$
CH_2 — O
CH
|
CH_3

zuzuschreiben. Die Formel $C_{10}H_{21}NO$ ist auch bestätigt durch die Analyse des Aurichlorates der Base.

Zum Zwecke der Darstellung dieses Doppelsalzes wurde die Base zunächst in Wasser suspendiert, mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und sodann tropfenweise Goldchloridlösung hinzugefügt. Hiebei entstand ein lichtgelber Niederschlag, der sich beim Umschütteln wieder löste. Bei weiterem Zusatze der Goldchloridlösung erfüllte sich die Flüssigkeit mit einer reichlichen Menge intensiv gelb gefärbter Nädelchen. Das Doppelsalz wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0·3314 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1253 *g* Wasser und 0·2809 *g* Kohlensäure.

II. 0·3836 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·1478 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{10}H_{21}NO.HCl+AuCl_3$
C	23·11	—	23·47
H	4·20	—	4·34
Au	—	38·53	38·57

Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man das Doppelsalz in moosartigen Nädelchen.

0·1680 *g* des umkristallisierten Aurates ließen beim Glühen 0·0652 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{21}NO.HCl+AuCl_3$
Au	38·81	38·57

Es schmilzt bei etwa 144° unscharf und unter Zersetzung. Versetzt man die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure mit Platinchloridlösung, so erhält man keine Fällung. Erst beim starken Einengen im Vakuum über Schwefelsäure kristallisiert das Chloroplatinat aus. Es wurde, nachdem es von der Mutterlauge getrennt und mit Wasser nachgewaschen worden war, für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·2839 *g* Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0735 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2\,C_{10}H_{21}NO.HCl+PtCl_4$
Pt	25·89	25·90

Nitrosoverbindung der Base aus Isobutyraldehyd und Diacetonalkamin.

Die Base wurde in etwa der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser suspendiert und solange mit verdünnter Schwefelsäure

versetzt, bis die Flüssigkeit deutlich saure Reaktion angenommen hatte. In diese Lösung wurde eine konzentrierte wässerige Lösung der doppelten der berechneten Menge Kaliumnitrit einfließen gelassen. In wenigen Augenblicken trübte sich das Gemisch und bald hatten sich auch Tröpfchen eines gelben, angenehm gewürzartig riechenden Öles an der Oberfläche angesammelt. Um die Reaktion zu vollenden, wurde bis auf etwa 60° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung über geglühter Pottasche getrocknet. Das nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende gelbe Öl wurde ins Vakuum über Schwefelsäure gestellt. Nach dem Ergebnisse der Stickstoffbestimmung liegt der Nitrosokörper

N.NO
CH_3, CH_3 > C — CH.CH < CH_3, CH_3
CH_2 — O
CH
|
CH_3

vor.

0·1639 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 20·7 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 23° C. und 747 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2O_2$
N........	13·99	14·02

Beim Aufbewahren scheint sich die Substanz zu zersetzen; denn das gelbe Öl erfüllt sich allmählich mit einer weißlichen, flockigen Ausscheidung. Auch bei der Destillation im Vakuum sowie bei der Wasserdampfdestillation zersetzt sich die Nitrosoverbindung allem Anscheine nach teilweise. Doch kann diese Angabe nur mit Vorbehalt gemacht werden, bevor die diesbezüglichen Versuche nicht mit größeren Substanzmengen wiederholt worden sind.

Einwirkung von Isobutyraldehyd auf das Methyldiacetonalkamin.

Äquimolekulare Mengen frisch destillierten Methyldiacetonalkamins und acetonfreien Isobutyraldehyds (der Aldehyd in ganz geringem Überschusse) wurden zusammengebracht; die beiden Flüssigkeiten mischten sich unter Erwärmung. Nachdem das Gemisch mehrere Tage sich selbst überlassen worden war, wurde durch Eintragen von geglühter Pottasche der größte Teil des entstandenen Wassers entfernt. Sodann wurde Äther hinzugefügt, filtriert und die ätherische Lösung mit geglühter Pottasche getrocknet. Die nach dem Verjagen des Äthers zurückgebliebene Rohbase ging bei der Destillation vollständig von 190 bis 194° (unkorr.) unter einem Drucke von 750 *mm* über. Ihr Geruch erinnert an ihr niederes Homologes aus Isobutyraldehyd und Diacetonalkamin.

Die Analysen ergaben:

I. 0·2054 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2286 *g* Wasser und 0·5369 *g* Kohlensäure.

II. 0·2745 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 18·2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 23° C. und 748 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{11}H_{23}NO$
C	71·29	—	71·25
H	12·36	—	12·54
N	—	7·35	7·58

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0233 *g* Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 113 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

		Berechnet für $C_{11}H_{23}NO$
m........	187·8	185·27

Diese Zahlen stimmen sehr befriedigend mit den für die Formel $C_{11}H_{23}NO$ berechneten überein. Auf Grund ihrer Bildungsweise ist dieser Base die Struktur:

```
                  CH3
                   |
                   N
CH3 \        /   \
     >  C           CH.CH <  CH3
CH3 /       |     |         CH3
       CH2   \   /  O
                CH
                 |
                CH3
```

zuzuschreiben.

Das Aurat erhält man, wenn man zu der in stark verdünnter Salzsäure gelösten Base Goldchloridlösung hinzugibt, als lichtgelbe Fällung, die sich bald in kompakte Klumpen und feine Nadeln verwandelt. Die heiß gesättigte, wässerige Lösung des Doppelsalzes trübt sich zunächst beim Erkalten und sodann schießen lange, dünne Nadeln an.

0·1860 *g* des umkristallisierten, vakuumtrockenen Aurates ließen beim Glühen 0·0699 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{23}NO.HCl+AuCl_3$
Au.......	37·58	37·54

Es schmilzt bei ungefähr 140° unter Zersetzung.

Das Chloroplatinat der Base kristallisiert beim Einengen ihrer mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung im Vakuum über Schwefelsäure in glasglänzenden, blätterigen und plattenförmigen, zu drusigen Aggregaten vereinigten Gebilden. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·5643 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·1409 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2\,C_{11}H_{23}NO.HCl+PtCl_4$
Pt........	24·97	24·97

Addition von Jodmethyl an die Base aus Isobutyraldehyd und Methyldiacetonalkamin.

Die mit überschüssigem Jodmethyl versetzte ätherische Lösung der Base setzt nach einiger Zeit das Jodmethylat als weißen, sich langsam vermehrenden Niederschlag ab. Nach mehreren Tagen wurde derselbe abgesaugt, durch Waschen mit Äther von der unveränderten Base und dem überschüssigen Jodmethyl befreit, hierauf in Wasser gelöst und die wässerige Lösung mit Chlorsilber entjodet. Das das Chlormethylat enthaltende Filtrat lieferte bei Zusatz von Goldchloridlösung eine hellgelbe, flockige Fällung, die beim Aufkochen sich löste. Nach der Filtration fielen beim Erkalten schimmernde Kriställchen des Aurichlorates aus. Die Analysen des im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Doppelsalzes ergaben:

I. 0·1398 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0511 *g* metallisches Gold zurück.
II. 0·1954 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0720 *g* metallisches Gold zurück.
III. 0·2785 *g* ließen 0·1019 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{11}H_{23}NO.CH_3Cl+AuCl_3$
	I.	II.	III.	
Au......	36·55	36·85	36·55	36·56

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 123 bis 126°.

Einwirkung von Benzaldehyd auf das Diacetonalkamin.

Um durch Kondensation von Benzaldehyd mit dem Diacetonalkamin die Base

$$\begin{array}{c} NH \\ \frac{CH_3}{CH_3} > C \quad CH.C_6H_5 \\ CH_2 \quad O \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

darzustellen, wurde das Gemenge der beiden Komponenten im Einschmelzrohre etwa vier Stunden auf ungefähr 140° erhitzt. Der dunkelgelbe, durch darin verteilte Wassertröpfchen getrübte, dickliche Röhreninhalt wurde mit Äther verdünnt und die ätherische Lösung mit geglühter Pottasche getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers ging die Base innerhalb weniger Grade um 270° über. Dabei war jedoch geringe Zersetzung eingetreten und im Destillierkolben blieb ein hochsiedender, harziger Rückstand. Das gelbe Destillat wurde nunmehr im Vakuum fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf ging alles bei 131° unter einem Drucke von 10 *mm* als farbloses, dickliches Öl über.

0·1970 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 11·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 20° C. und 747 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{19}NO$
N	6·56	6·84

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0237 *g* Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 124 *mm* Paraffinöl. (Konstante für Anilin = 1060.)

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

		Berechnet für $C_{13}H_{19}NO$
m	202·5	205·23

Setzt man zu der in verdünnter Salzsäure gelösten Base Goldchloridlösung, so erhält man eine gelbliche Fällung, die sich beim Schütteln als gelbbraunes Öl absetzt, das allmählich kristallinisch erstarrt; gleichzeitig entsteht in der darüber stehenden Lösung ein gelber, flockiger Niederschlag.

I. 0·2671 *g* des vakuumtrockenen Aurichlorates ließen beim Glühen 0·0714 *g* metallisches Gold zurück.

II. 0·1611 *g* ließen beim Glühen 0·0428 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{19}NO.HCl+AuCl_3$
	I.	II.	
Au	26·73	26·56	36·16

Der Goldgehalt dieses Doppelsalzes weicht demnach sehr bedeutend von der für das normale Aurat berechneten Zahl ab. Wurde hingegen zu überschüssiger Goldchloridlösung die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure zugesetzt, so wurde ebenfalls zuerst eine gelblichweiße, sich allmählich zu einem Öl vereinigende Fällung erhalten. Nachdem das Öl erstarrt war, wurde der gelbe Kuchen abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·2844 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0963 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{19}NO.HCl+AuCl_3$
Au	33·86	36·16

Auch der Goldgehalt des in dieser Weise dargestellten Aurichlorates stimmt nicht genau mit dem für das normale Salz berechneten Wert überein. Die heiß gesättigte Lösung dieses unter Anwendung von überschüssiger Goldchloridlösung gefällten Aurates trübt sich beim Erkalten und scheidet schließlich

Öltröpfchen ab, die nach einiger Zeit erstarren. Die Goldbestimmung dieses umkristallisierten Doppelsalzes ergab:

0·1553 *g* vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·0420 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{19}NO.HCl+AuCl_3$
Au	27·04	36·16

Das normal zusammengesetzte Golddoppelsalz der Base $C_{13}H_{19}NO$ konnte somit nicht erhalten werden. Das Chloroplatinat der Base kristallisiert aus, wenn man ihre mit Platinchlorid versetzte salzsaure Lösung vorsichtig im Vakuum eindunsten läßt. Es bildet derbe, häufig übereinander geschichtete Tafeln von lebhaftem Glasglanze. Beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure zerfällt das Salz zu einem ockerfarbigen Pulver.

I. 0·2849 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0675 *g* metallisches Platin zurück.
II. 0·3260 *g* ließen beim Glühen 0·0773 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $2.C_{13}H_{19}NO.HCl+PtCl_4$
	I.	II.	
Pt	23·69	23·71	23·75

Nitrosoverbindung der Base aus Benzaldehyd und Diacetonalkamin.

Ein Teil der durch Destillation im Vakuum gereinigten Base wurde in Wasser verteilt und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Hierauf wurde die doppelte der berechneten Menge Kaliumnitrit, gelöst in der gleichen Gewichtsmenge Wasser, zugefügt.

Der Nitrosokörper

```
              N.NO
CH3        /      \
    > C             CH.C6H5
CH3        |      |
        CH2        O
           \      /
              CH
              |
              CH3
```

scheidet sich dabei kristallinisch ab. Nachdem das Gemisch etwa eine Stunde stehen gelassen worden war, wurde das Rohprodukt abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und sodann in Äther gelöst.

Die ätherische Lösung wurde zunächst mit sehr verdünnter Kalilauge, nachher mit Wasser gewaschen. Beim Verjagen des Äthers schießt die Nitrosoverbindung in weißen, lamellenartigen Kristallen an; beim langsamen Abdunsten des Äthers erhält man auch gut ausgebildete rechteckige Tafeln und würfelähnliche Gebilde. Die Substanz schmilzt zwischen 108 und 111° und besitzt einen schwachen, aromatischen Geruch.

Die Analysen ergaben:

I. 0·2150 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1435 *g* Wasser und 0·5223 *g* Kohlensäure.

II. 0·2186 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 23·2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 22° C. und 749 *mm* Barometerstand.

III. 0·1473 *g* Substanz lieferten 15·8 cm^3 feuchten Stickstoff bei 24° C. und 746 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{13}H_{18}N_2O_2$
C	66·25	—	—	66·59
H	7·41	—	—	7·76
N	—	11·85	11·80	11·98

Einwirkung von Benzaldehyd auf das Methyldiacetonalkamin.

Die Vereinigung des Benzaldehyds mit dem Methyldiacetonalkamin zur Base

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ N \\ {}^{CH_3}_{CH_3}\!\!>C \diagup \quad \diagdown CH.C_6H_5 \\ CH_2 \quad\quad O \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

vollzieht sich schwieriger als die Einwirkung des Benzaldehyds auf das Diacetonalkamin.

Äquimolekulare Mengen frisch destillierten Methyldiacetonalkamins und frisch destillierten Benzaldehyds wurden im Einschmelzrohre vier Stunden auf 130° und hierauf etwa drei Stunden auf 160° erhitzt. Der Röhreninhalt hatte eine gelbbraune Farbe angenommen und war durch Wassertröpfchen getrübt. Er wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit geglühter Pottasche getrocknet, filtriert und durch Abdestillieren vom Äther befreit. Bei der Destillation des Rückstandes unter Atmosphärendruck ging zuerst ein Gemenge von unverändertem Benzaldehyd und unverändertem Methyldiacetonalkamin über, hierauf von 267 bis 271° (unkorr.) ein schwach gelb gefärbtes, nicht besonders leicht bewegliches Öl von eigentümlichem Geruche. Nach mehrfacher Fraktionierung zeigte es den Siedepunkt 267 bis 270° (unkorr.) bei 747 *mm*.

0·2068 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 12·1 cm^3 feuchten Stickstoff bei 23° C. und 750 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{21}NO$
N	6·50	6·40

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0284 *g* Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 134 *mm* Paraffinöl. (Konstante für Anilin = 1060.)

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

		Berechnet für $C_{14}H_{21}NO$
m	224·6	219·25

Die salzsaure Lösung der Base gibt mit Goldchloridlösung eine anfangs ölige, bald erstarrende Fällung. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man das Aurichlorat in dünnen Nädelchen, die sich zu bäumchenförmigen Gebilden vereinigen; es schmilzt unter Zersetzung von 164 bis 167°.

0·2490 *g* vakuumtrockenes Aurat ließen beim Glühen 0·0878 *g* metallisches Gold zurück.

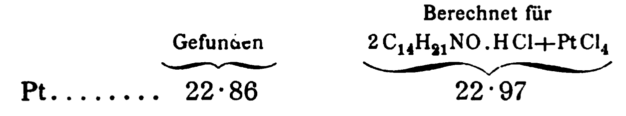
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{21}NO.HCl+AuCl_3$
Au	35·26	35·26

Bei Zusatz von Platinchloridlösung zu der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure wurde keine Fällung erhalten. Erst nach einiger Zeit, rascher beim Konzentrieren im Vakuum über Schwefelsäure, schießen glänzende, anscheinend säulenförmige Kristalle des Chloroplatinates an.

0·2904 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0664 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:



	Gefunden	Berechnet für $2C_{14}H_{21}NO.HCl+PtCl_4$
Pt........	22·86	22·97

Über Brasilin und Hämatoxylin

(VIII. Mitteilung)

von

J. Herzig und **J. Pollak.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1904.)

Das Studium dieser Verbindungen hat, wie bekannt, in der letzten Zeit große Fortschritte gemacht und ist bereits so weit gediehen, daß von einzelnen Forschern Konstitutionsformeln für dieselben aufgestellt worden sind. Es wird sich empfehlen, die chronologische Reihenfolge der bisher angegebenen Brasilinformeln festzulegen. Fast zu gleicher Zeit haben, von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend, Gilbody und Perkin[1] sowie Feuerstein und Kostanecki[2] den Pyronring im Brasilin angenommen und folgende Formbilder (I und II) für dasselbe in Anspruch genommen:

O
HO — C—CH_2— — OH
COH — OH
CH_2

I. Gilbody und Perkin.

O
HO — CH
COH
CH
|
CH_2
|
OH
OH

II. Feuerstein und Kostanecki.

[1] Proceed. Chem. Soc., *15*, 75 (16. März 1899).

[2] Berl. Ber., XXXII, 1024 (30. März 1899).

Perkin hat dann im Verlaufe seiner weiteren Untersuchung zwei neue Schemata entworfen, während Kostanecki konsequent seine alte Formel aufrecht hält und alle bisherigen Resultate als Stütze für dieselbe verwertet. Die letzte von Perkin[1] stammende Formel ist folgende (III):

III.

IV.

Kostanecki[2] diskutiert neuerdings zwar ein weiteres Schema (IV), welches aber nach seiner Ansicht das Tatsachenmaterial nicht besser darzustellen vermag als das ursprüngliche (II). Unser Standpunkt allen diesen Ausdrücken für die Konstitution des Brasilins gegenüber war bis jetzt immer der, daß wir uns mit keinem vollkommen befriedigt erklären konnten. Wir glauben gezeigt zu haben, daß die durch diese Formeln erklärbaren Reaktionen auch bei Anwendung anderer Ausdrücke plausibel erscheinen und wir[3] haben schon vor Kostanecki unter anderen die neuerdings von ihm zur Diskussion gestellte Formel IV als Beispiel hiefür angeführt, ohne daß sie allen unseren Anforderungen entsprochen hätte. Andrerseits gibt es eine Reihe von Erscheinungen, die durch die bisherigen Ausdrücke nicht glatt und einfach erklärt werden können. Wir wollen unsere Bedenken, die in den bisherigen Publikationen enthalten sind, nicht erst wiederholen, aber wir müssen noch eine naheliegende Bemerkung machen. Die wiederholte Erklärung Kostanecki's, daß er »auf eine Besprechung der Äußerungen Herzig's über die Brasilinformel von Kostanecki und Feuerstein verzichtet«, ist ebenso bequem als belanglos. Letzteres deshalb, weil diese

[1] Proceed. Chem. Soc., *17*, 257 (1902).

[2] Kostanecki und Lampe, Berl. Ber., XXXV, 1667 (1902); Buntrock, Zeitschrift für Färberei und Textilchemie, 1904, *3*, 4.

[3] Monatshefte für Chemie, XXIII, 166 (1902).

Einwände trotzdem doch so lange bestehen bleiben, als sie nicht widerlegt sind. Noch viel bequemer ist die spätere[1] Bemerkung, daß Herzig seine Bedenken selbst als nicht stichhaltig bezeichnet hat, und zwar um so mehr, als die Behauptung unrichtig ist. Die betreffende, aus der Chemikerzeitung[2] angeführte Stelle handelt gar nicht von den Zweifeln Herzig's oder Herzig und Pollak's, sondern betrifft nur die Beobachtung von Perkin in Bezug auf die Bildung der Metahemipinsäure bei der Oxydation der Brasilin- und Hämatoxylinderivate. Durch diese Tatsache meinte Perkin seine erste Formel und die von Kostanecki und Feuerstein schlagend widerlegt zu haben und dies hat Herzig in dem Jahresberichte 1902 der Chemikerzeitung erwähnt, ohne die Möglichkeiten zu berücksichtigen, die das Entstehen der Metahemipinsäure auch nach dem Schema von Kostanecki und Feuerstein erklärlich machen. Diesen Umstand hat er im nächsten Bericht (1903) als eine Unterlassungssünde bezeichnet und daraus ist von Kostanecki konstruiert worden, daß Herzig selbst alle seine eigenen Bedenken als nicht stichhaltig bezeichnet habe. Es sei hiemit ein- für allemal erklärt, daß unsere Einwände für uns erst dann zu existieren aufhören, wenn wir, durch eigene oder die Arbeiten anderer Autoren besser belehrt, selbst dieselben aufgeben; jeder autoritäre Verzicht auf die Diskussion läßt uns ziemlich kalt, aber wir finden ihn in jeder Beziehung deplaciert.

Der Umstand, daß Kostanecki bisher auf die Erklärung der Oximbildung beim Trimethylbrasilon verzichtet hat, wird uns nicht abhalten, unsrerseits eine Ursache dafür zu suchen und vielleicht auch zu finden. Auch auf die Aufklärung der Nichtreduzierbarkeit des Brasileïns zu Brasilin hat Kostanecki bislang konsequent verzichtet. Dies hat uns nicht gehindert, die Reduktion anzustreben und sie bei den Acetylverbindungen zu erreichen, und es freut uns, konstatieren zu können, daß dadurch auch nach dem Ausspruche von Werner und Pfeiffer[3] eine Lücke ausgefüllt wurde, indem es früher zweifelhaft war,

---

[1] Buntrock, Zeitschrift für Färberei und Textilchemie. 904. *3*, 4.

[2] 1903, p. 201.

[3] Chem. Zeitschrift, III, 390 und 420 (1904).

ob diese beiden Stoffe in der Beziehung eines Farbstoffes zu seinem Leukokörper stehen.

Überhaupt hat es uns einigermaßen beruhigt, in dem eben zitierten Artikel von Werner und Pfeiffer zu lesen, daß auch ihnen weder die Perkin'sche noch die Kostanecki'sche Formel der endgültige Ausdruck für die Konstitution des Brasilins zu sein scheint. Berücksichtigt man die Kühnheit der Konzeption Werner's, dann wird man unsere Beruhigung begreifen. Es kann wenigstens keine Schwerfälligkeit oder übertriebene Ängstlichkeit die Ursache unserer Bedenken sein.

Was übrigens die jetzt diskutierte, zuerst von uns aufgestellte Formel (IV) betrifft, so erklärt sie selbst nach Kostanecki das Tatsachenmaterial nicht besser als sein ursprüngliches Schema II. Das Formelbild IV verdient aber schon in dem Momente den Vorzug, als es die bisherigen Beobachtungen nur nicht schlechter erklärt. Es ist dabei nämlich zu bedenken, daß man zur Aufklärung aller Verhältnisse bei II immer wieder Ringschluß annehmen muß und daß dann infolgedessen stets Gebilde entstehen, welche sich aus IV ohne neue zyklische Bindung ableiten lassen. Dafür aber, daß bei diesen Vorgängen eine derartige Ringbildung eintritt, ist gar kein Beweis erbracht, ja es sind sogar einige nicht unwichtige Gründe von W. H. Perkin jr.[1] gegen diese Auffassung namhaft gemacht worden.

Wie wenig übrigens mit den bisher von Kostanecki, Perkin und uns, allerdings nur exempli causa, aufgestellten Formeln die mehr oder weniger wahrscheinlichen Eventualitäten erschöpft sind, beweist, daß in dem oben erwähnten

O
HO CH_2
COH
HC CH_2
OH OH

V.

[1] Transactions of Chem. Soc., *81*, 1009 (1902).

Artikel von Werner und Pfeiffer wieder eine neue Formel (V) von Pfeiffer für das Brasilin aufgestellt wurde.

Auch dieses Schema krankt an verschiedenen Übeln, aber wir wollen überhaupt jetzt keine ausführliche Diskussion der verschiedenen aufgestellten Formelbilder liefern, hingegen möchten wir den bei dieser Frage interessierten Fachgenossen folgendes zu erwägen geben. Berücksichtigt man die verschiedenen höchst merkwürdigen und komplizierten Reaktionen, die hier in Betracht kommen, so muß man an die Möglichkeit zahlreicher Tautomerien denken, ja es ist sogar a priori Stereoisomerie nicht auszuschließen. Eine Grenze zwischen Struktur- und Stereoisomerie kann nun aber, wenn nur das mehr oder weniger verschiedene Verhalten zweier isomerer Verbindungen bei einzelnen Reaktionen vorliegt, nicht ohneweiters gezogen werden.[1] Wir müssen deshalb auch den Ausspruch von Kostanecki und Lloyd,[2] daß die beiden Verbindungen $C_{16}H_6O(OH)_4$ nicht stereoisomer sein können, weil sie bei der Reduktion und Oxydation sich völlig verschieden verhalten, als nicht einwandfrei bezeichnen. Es ist nicht einzusehen, warum gerade diese beiden Vorgänge vom Raum unabhängig sein sollen. Wir halten es demgemäß für ganz gut möglich, daß der gesamte Komplex der über das Verhalten des Brasilins bekannten Tatsachen nur durch eine Reihe von Formeln wird erklärt werden können, welche untereinander im Verhältnisse der Tautomerie oder Stereoisomerie stehen werden.

Zur Erreichung dieses endlichen Zieles erachten wir es für die wichtigste Aufgabe, möglichst viel sicheres experimentelles Material zu sammeln, keiner Schwierigkeit aus dem Wege zu gehen und so die Lücken auszufüllen und alle Einwände und Bedenken zu beheben.

[1] Mit Rücksicht darauf haben wir auch seinerzeit eine Versuchsreihe zur Bestimmung der optischen Aktivität der Brasilinderivate unternommen, welche vorläufig an rein experimentellen Schwierigkeiten gescheitert ist. Wir konnten nachweisen, daß Acetyltrimethylbrasilin und Acetyltetramethylhämatoxylin aktiv sind und die Aktivität auch messend verfolgen. Bei den Brasilon- und Dehydroderivaten sind diese Messungen mangels eines geeigneten Lösungsmittels vorläufig nicht möglich.

[2] Berl. Ber., XXXVI, 2194 (1903).



Wir wollen nun diejenigen Beobachtungen kurz skizzieren, welche seit unserer letzten Publikation von uns und unseren Mitarbeitern gemacht wurden.

Durch Behandeln von Trimethylbrasilon mit kalter konzentrierter Schwefelsäure konnten wir[1] eine isomere Verbindung erhalten und wir haben schon seinerzeit bemerkt, daß dieses Resultat der Auffassung von Kostanecki und Lloyd in Bezug auf die Konstitution der β-Dehydroderivate vorläufig nicht widerspricht, indem ja die neue Verbindung bereits ein Brasanderivat sein könnte (VI oder VII).

VI. VII.

Durch Abspalten von Wasser würden diese Körper dann in das β-Dehydrotrimethylbrasilin übergehen, für welches bekanntlich Kostanecki die Konstitution VIII oder IX in Anspruch nimmt.

VIII. IX.

Ein endgültiges Urteil wollten wir l. c. noch nicht fällen und haben infolgedessen auch die Benennung der Substanz vorläufig unterlassen. Wie aus dem experimentellen Teile zu ersehen ist, können die von Herrn Galitzenstein bis jetzt gewonnenen Resultate nicht als Stütze für die Kostanecki'sche Auffassung verwertet werden. Nach diesen Ergebnissen enthält nämlich die Verbindung eine sehr stark saure Hydroxylgruppe, welche sich ganz scharf titrieren und nach verschiedenen

---

[1] Berl. Ber., XXXVII, 631 (1904).

Methoden alkylieren läßt, z. B. mit Alkohol und Salzsäure, mit Diazomethan, mit Kali und Jodmethyl.[1] Der so erhaltene Monomethyläther ist selbst bei mehrstündigem Erhitzen mit Anhydrid und Natriumacetat weder acetylierbar, noch spaltet er Wasser ab. Er ist mit Alkali leicht verseifbar und liefert dabei den ursprünglichen Körper zurück. Eine Kontrolle dieser Versuche ist gegeben durch die Beobachtungen, welche Herr Fischer bei dem entsprechenden Umwandlungsprodukte des Tetramethylhämatoxylins gemacht hat, über die er seinerzeit berichten wird. Es soll aber schon jetzt hier betont werden, daß auch diese Abkömmlinge des Brasilins und Hämatoxylins sich in jeder Beziehung analog verhalten.

Der Umstand, daß der Methyläther mit Anhydrid und Natriumacetat kein Wasser mehr abspaltet, könnte unter Annahme obiger Formeln nur so erklärt werden, daß man die aus dem isomeren Trimethylbrasilon (VI oder VII) abspaltbare Hydroxylgruppe in unserer Verbindung als durch Alkylierung fixiert annimmt. Ist dies nun der Fall (X oder XI), so ist die Nichtacetylierbarkeit des noch vorhandenen Hydroxylrestes nach X gar nicht, nach XI nur durch Eintritt einer Tautomerie (XII) erklärlich.

O CH
C
CH_3O OCH_3
OCH_3
C
OC_3H CHOH

X.

O COH
C
CH_3O OCH_3
OCH_3
C
H $CHOCH_3$

XI.

O H CO
C
CH_3O OCH_3
OCH_3
C
H $CHOCH_3$

XII.

Warum tritt nun diese Tautomerie nicht auch bei dem β-Dehydrotrimethylbrasilin (IX) auf? Übrigens ist unter Annahme

[1] Für die Bestimmung der Leitfähigkeit ist die Verbindung leider in Wasser zu wenig löslich.

der Formel XI für den Methyläther auch die starke Acidität der Hydroxylgruppe im Reste CHOH des Schemas VII der noch nicht alkylierten Verbindung nicht erklärlich.

In Übereinstimmung mit der Kostanecki'schen Auffassung der β-Dehydroderivate kann man für das Isomere des Trimethylbrasilons noch an eine Konfiguration denken, welche ein neungliedriges zyklisches Gebilde enthalten würde (XIII oder XIV).

XIII. XIV.

Gegen diese Ausdrücke können nun aber so ziemlich alle oben angeführten Argumente geltend gemacht werden. Inwieweit noch andere für unser Umwandlungsprodukt denkbare Formelbilder mit der Auffassung der β-Dehydroderivate als Brasanabkömmlinge, wenn auch gezwungen, vereinbar sind, möchten wir vorläufig dahingestellt sein lassen.

Bemerkenswert ist noch folgender Umstand. Durch Oxydation des β-Trimethyldehydrobrasilins mit Chromsäure in Eisessig haben Kostanecki und Lloyd[1] das 3,6′,7′-Trimethoxybrasanchinon (XV) erhalten, welches als ein Naphtochinonderivat angesehen wurde.

XV.

Vergleicht man die oben erwähnten möglichen Formeln VI und VII unseres Umwandlungsproduktes mit denen des β-Dehy-

[1] Berl. Ber., XXXVI, 2200 (1903).

droderivates (VIII oder IX), so könnte man in beiden Fällen dasselbe Oxydationsprodukt (XV) oder wenigstens ein ähnliches, ebenfalls gefärbtes Chinon erwarten. Dies ist nun aber tatsächlich nicht der Fall, es konnte kein Chinon gefunden werden, obwohl das Trimethoxybrasanchinon schon durch die Farbe hätte auffallen müssen. Das Studium der Oxydation des Isomeren des Trimethylbrasilons ist allerdings noch nicht beendigt, bisher konnte aber keine gefärbte Verbindung beobachtet werden. Dieses Argument mußte zwar erwähnt werden, aber es kann nicht stark ins Gewicht fallen, denn wir haben es hier mit teilweise hydrierten Ringen zu tun, welche sich bei der Oxydation anders verhalten könnten als die von Kostanecki in den β-Dehydroderivaten angenommenen nicht hydrierten Gebilde.

Vorläufig haben wir den Eindruck, als ob unsere Substanz zu einem anderen Typus gehören würde als das angebliche Oxytrimethoxybrasan von Kostanecki. Man könnte vielleicht auch an eine Carbonsäure denken, welche durch Wasserabspaltung in ein Keton umgewandelt wird, das seinerseits in die Enolform übergeht. Von den bisher aufgestellten Brasilinformeln ausgehend, lassen sich auch für diese Auffassung mehr oder weniger plausible Ausdrücke ableiten. Immerhin kann man diese Möglichkeit nur mit Vorsicht in Betracht ziehen und bedarf es hiefür jedenfalls noch weiterer Beweise. Eine Tatsache soll aber nicht verschwiegen werden, die man gegen diese Auffassung geltend machen könnte. Leitet man durch die alkalische Lösung unserer Substanz Kohlensäure, so scheidet sich dieselbe nach längerer Zeit wieder aus. Diese Ausscheidung ist aber nie eine quantitative, vielmehr bleibt je nach der Konzentration ein größerer oder geringerer Anteil gelöst und dieser läßt sich dann durch weiteres Durchleiten von Kohlensäure scheinbar nicht mehr ausfällen. Die durch Ansäuern gewonnene Verbindung ist mit der durch Kohlensäure gefällten sowie mit der ursprünglichen identisch. Die Bedeutung dieses ganzen Verhaltens darf aber nicht überschätzt werden. Reaktionen, wie die Löslichkeit oder Unlöslichkeit in Kali, die Fällbarkeit durch Kohlensäure, hängen offenbar von sehr vielen Faktoren ab und sind zur Konstitutions-

bestimmung nicht ohne jeden Vorbehalt zu verwenden. Von theoretischen Gesichtspunkten aus muß die Ausfällbarkeit auch ganz stark saurer Verbindungen durch Kohlensäure unter gewissen Bedingungen nicht nur zugegeben, sondern direkt gefordert werden. In der Literatur findet sich in der Tat eine Reihe hieher gehörender Beobachtungen.[1]

Es sei noch bemerkt, daß die dem Trimethylbrasilon isomere Verbindung mit Hydroxylaminchlorhydrat nicht reagiert, daß also bis jetzt kein dem Oxim der Zusammensetzung nach entsprechendes Produkt erhalten werden konnte.

Der Versuch zur Darstellung eines Oxims wurde auch beim α-Trimethyldehydrobrasilin mit negativem Erfolg angestellt. Die Bildung des Oxims scheint also nur auf das Trimethylbrasilon und sein Nitroderivat beschränkt zu sein.

I. Über das Umwandlungsprodukt des Trimethylbrasilons.

Von **Eugen G. Galitzenstein.**

Diese durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das Trimethylbrasilon in der Kälte erhaltene Verbindung[2] läßt sich, wie bereits erwähnt, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kurze Zeit (15 Minuten) kochen, ohne daß eine Einwirkung konstatiert werden kann. Nach dem Ausgießen in Wasser und Umkristallisieren der ausgeschiedenen Substanz aus Alkohol wurde dieselbe durch den Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Analyse als unverändert erkannt.

0·1864 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·4562 *g* Kohlensäure und 0·0930 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_6$
C..........	66·74	66·66
H.........	5·54	5·26

[1] Berl. Ber., III, 40 (1870); XV, 2385 (1882); XXVII, R. 766 (1894); Ann. Chem. Pharm., *185*, 286 (1877); Jahresber., 1878, 517. Mit diesen Zitaten soll der Gegenstand keineswegs erschöpft werden.

[2] Berl. Ber., XXXVII, 631 (1904).

Wesentlich anders verläuft die Reaktion, wenn die Einwirkung längere Zeit vor sich geht. Man erhält dabei einen Körper, welcher durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Analyse als β-Acetyltrimethyldehydrobrasilin erkannt wurde.

0·1678 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·3290 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{6}O(OCH_3)_3(OC_2H_3O)$
OCH_3	25·87	25·41

Obwohl fast selbstverständlich, möge doch erwähnt werden, daß durch einen direkten Versuch die Überführbarkeit des Umwandlungsproduktes des Trimethylbrasilons in die β-Dehydroderivate bei längerer Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure konstatiert werden konnte.

Verhalten gegen Alkalien.

Wie seinerzeit genau ermittelt,[1] ist das Trimethylbrasilon in Alkali unlöslich und liefert eine alkoholische Lösung desselben bei Gegenwart von Phenolphtaleïn in der Kälte schon mit den ersten Tropfen $^1/_{10}$ normalem Alkali Rotfärbung. Es löst sich warm nur in dem Maße in Alkali auf, als es dabei in die Dehydroverbindung übergeführt wird. Ganz anders verhält sich das Umwandlungsprodukt. Dasselbe löst sich in wässeriger Lauge in der Kälte ohne jede Verfärbung auf und wird durch Mineralsäuren unverändert wieder gefällt. Es läßt sich sogar, wie folgender Versuch zeigt, mit Phenolphtaleïn als Indikator ganz scharf titrieren. 0·2695 *g* bei 100° getrockneter Substanz forderten 7·9 cm^3 $^1/_{10}$ normaler Kalilauge, entsprechend 0·0443 *g* KOH, während die Formel $C_{16}H_8O_2(OH)(OCH_3)_3$ für 1 KOH 0·0441 *g* KOH verlangt.

Bei dem entsprechenden aus Tetramethylhämatoxylon hergestellten Derivat hat Herr Fischer die Titration außer mit Phenolphtaleïn auch mit Lackmus als Indikator ausgeführt.

[1] Monatshefte für Chemie, XXIII, 174 (1902).

Das Ende der Reaktion war auch in diesem Falle, wenn auch nicht so scharf, so doch deutlich zu erkennen.

Leitet man in die alkalische Lösung des Umwandlungsproduktes Kohlensäure ein, so scheidet sich beim Eintritt der Neutralität die Substanz nicht aus, wohl aber beim weiteren, längeren Durchleiten von Kohlensäure. Diese Ausscheidung geht aber dann nicht quantitativ vor sich, sondern es bleibt ein mehr oder weniger großer Teil der Substanz gelöst, welcher durch Mineralsäuren unverändert ausgefällt werden kann. Beim Behandeln der alkalischen Lösung mit Jodmethyl entsteht glatt und in guter Ausbeute der Monomethyläther des Umwandlungsproduktes.

1 Molekel wurde mit 4 Molekeln Kali und 6 Molekeln Jodmethyl 8 Stunden in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler erwärmt. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand mit kalter Kalilauge angerührt und dann mit Äther erschöpft. Der Äther hinterläßt eine weiße kristallinische Substanz, die, aus Alkohol umkristallisiert, den konstanten Schmelzpunkt bei 82 bis 83° C. (unkorr.) zeigt. Die Analyse des im Vakuum getrockneten Stoffes ergab folgendes Resultat:

I. 0·1672 *g* Substanz gaben 0·4148 *g* Kohlensäure und 0·0851 *g* Wasser.
II. 0·1572 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4202 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_8O_2(OCH_3)_4$
	I	II	
C	67·66	—	67·41
H	5·65	—	5·61
OCH_3	—	35·28	34·83

Die Ausbeute betrug 70% der theoretisch geforderten Menge. Aus den alkalischen Laugen läßt sich durch Ansäuern die nichtalkylierte ursprüngliche Substanz wiedergewinnen.

Noch glatter und in relativ noch besserer Ausbeute bildet sich der Äther bei der Einwirkung von Diazomethan auf die ätherische Suspension des Umwandlungsproduktes. Die Reaktion geht quantitativ vor sich und der Methyläther bleibt nach dem Abdestillieren des Äthers nahezu rein zurück.

Bei dem entsprechenden Hämatoxylinderivate hat Herr Fischer die Darstellung des Methyläthers nicht nur nach den soeben erwähnten zwei Methoden, sondern auch durch Behandeln mit Methylalkohol und Salzsäure bewerkstelligt.

Entsprechend dieser Darstellungsmethode, welche die starke Acidität der in Betracht kommenden Hydroxylgruppe anzeigt, läßt sich der so dargestellte Methyläther mit alkoholischer oder wässeriger Kalilauge ganz quantitativ verseifen. Durch Bestimmung des Schmelzpunktes und des Mischschmelzpunktes konnte die hiebei entstehende Verbindung als das ursprüngliche Umwandlungsprodukt erkannt werden.

Im Gegensatze zum ursprünglichen Körper bleibt der Methyläther, wie die Bestimmung des Schmelzpunktes und Mischschmelzpunktes gezeigt hat, selbst bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat vollkommen unverändert. Es tritt also dabei keine Wasserabspaltung ein. Das Verhalten des Methyläthers gegen konzentrierte Schwefelsäure soll noch genauer untersucht werden.

Zum Schlusse möge noch erwähnt werden, daß der Versuch zur Darstellung eines dem Trimethylbrasilonoxim analogen Körpers ein negatives Resultat ergeben hat. Dieser Versuch mußte angestellt werden mit Rücksicht auf den Umstand, daß bis jetzt für das Brasilonoxim keine Erklärung gefunden werden konnte und andrerseits Baeyer und Villiger[1] bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Triphenylcarbinol einen stickstoffhaltigen Körper beobachtet haben. Man konnte daran denken, daß gewisse komplex wirkende Hydroxylreste mit Hydroxylamin reagieren. Beim Einhalten der von Herzig und Pollak für das Oxim des Trimethylbrasilons, des Nitrotrimethylbrasilons und des Tetramethylhämatoxylons gegebenen Verhältnisse liefert übrigens, wie ich mich überzeugen konnte, auch das Triphenylcarbinol ein rein negatives Resultat. Ebenso gibt beim analogen Vorgange auch das α-Trimethyldehydrobrasilin kein Oxim.

[1] Berl. Ber., XXXV, 3017 (1902).

II. Über die Produkte der reduzierenden Acetylierung des Brasileïns.

Von **Eugen G. Galitzenstein.**

Bei der reduzierenden Acetylierung des Brasileïns hatten Herzig und Pollak je nach der Art der Reduktion zwei Acetylprodukte erhalten, deren Analysen auf die Formel $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$ respektive $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$ hinweisen. Die Aufklärung dieser Verbindungen bietet einige Schwierigkeiten, weil die Darstellung der diesen Acetylderivaten zu Grunde liegenden Substanzen sich kompliziert gestaltet. Durch die bisherige Nichtdarstellbarkeit der Stammkörper kommt auch ein Moment der Unsicherheit in den gesamten analytischen Kalkül. Eine Verseifung mit Alkali ist wegen der Zersetzlichkeit im vorhinein ausgeschlossen und die Verseifung mit Schwefelsäure hatte beim Körper $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$ eine schön kristallisierende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_5.H_2SO_4$ ergeben, während die Substanz $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$ ein schmieriges, amorphes Produkt lieferte. Ich habe nun das Studium der beiden Acetylderivate neuerdings aufgenommen und konnte dabei die wertvolle Beobachtung machen, daß neben diesen Acetylprodukten auch Tetraacetylbrasilin entsteht, welche Tatsache bereits mitgeteilt wurde.[1] Das angestrebte Ziel, Darstellung der Stammsubstanzen dieser Acetylverbindungen, konnte bis jetzt zwar noch nicht erreicht werden, wohl aber ist es mir gelungen, einen gewissen Zusammenhang der beiden Acetylprodukte untereinander herzustellen.

Vorerst habe ich die Gewinnung des Triacetylderivates $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$ bequemer zu gestalten gesucht. Dies gelingt folgendermaßen: 20 *g* Brasileïn werden mit 20 *g* Natriumacetat und 150 *g* Zinkstaub innig vermischt und das Gemisch mit 400 *g* Essigsäureanhydrid am Rückfluß gekocht. Die anfangs dunkle Flüssigkeit hellt sich nach und nach auf. Nach 2 Stunden wird vom Zinkstaub heiß abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und das Filtrat in Wasser gegossen. Die ausgeschiedene

[1] Berl. Ber., XXXVI, 3951 (1903).

kristallinische Masse wird bei 100° getrocknet und dann in Essigäther gelöst. Es scheidet sich das Triacetylderivat aus, welches durch Umkristallisieren aus Essigäther oder Alkohol gereinigt werden kann. Die Ausbeute betrug 40 bis 60% des angewandten Brasileïns.

Wie schon Herzig und Pollak erwähnen, ist der Schmelzpunkt dieser Verbindung sehr unscharf. Die Substanz beginnt sich bei 170° zu verfärben und schmilzt unter starker Bräunung bei 190 bis 194° C. (unkorr.). Trotz wiederholten Umkristallisierens konnte ich keinen besseren Schmelzpunkt erzielen.

0·2221 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5466 *g* Kohlensäure und 0·0904 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_7$
C	67·11	67·00
H	4·52	4·56

Die Darstellung des bereits von Herzig und Pollak beschriebenen Sulfats habe ich folgendermaßen am besten bewerkstelligen können. Das Triacetylderivat wird mit der vierzigfachen Menge Eisessig überschichtet und das fünfzehnfache Gewicht konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt. Es geht hiebei unter Erwärmung in Lösung und alsbald erfolgt die Ausscheidung des schön kristallisierenden Sulfats. Nach dem Erkalten wird mit Eisessig verdünnt und der Niederschlag absitzen gelassen. Derselbe wird auf einem Büchnertrichter gesammelt und solange mit Eisessig nachgewaschen, bis das Filtrat keine Reaktion auf Schwefelsäure zeigt.

0·2285 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4194 *g* Kohlensäure und 0·0778 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_5 . H_2SO_4$
C	50·05	50·26
H	3·78	3·66

Mit Wasser oder mit einer Lösung von Natriumacetat zersetzt sich dieses Sulfat unter Bildung eines amorphen Körpers, der abgesaugt und gewaschen werden konnte. Die Analyse desselben ergab bis jetzt keine untereinander übereinstimmenden Zahlen, aber immerhin ist zu ersehen, daß weniger Sauerstoff vorhanden ist als im Brasileïn. Die Bestimmung der bei der Zersetzung entstehenden Schwefelsäure zeigt, daß dieselbe durch Wasser nahezu quantitativ abgespalten wird.

Das Sulfat liefert, auf gewöhnliche Weise (ohne Zinkstaub) acetyliert, direkt eine rötliche kristallinische Masse, welche, aus Essigäther oder Alkohol umkristallisiert, das Triacetylderivat mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften entstehen läßt.

0·2255 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5526 *g* Kohlensäure und 0·0959 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_7$
C	66·83	67·00
H	4·72	4·56

Dasselbe Resultat konnte ich bei gleichzeitiger Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub erzielen, nur war dabei das direkt aus dem Wasser sich abscheidende Produkt viel heller gefärbt und demzufolge leichter zu reinigen.

Durch die vorher besprochene Überführung des Sulfates $C_{16}H_{12}O_5 . H_2SO_4$ in das Triacetylderivat $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$ ohne Anwendung eines Reduktionsmittels wird der Gedanke nahegelegt, daß die Stammsubstanz des Acetylderivates ($C_{16}H_{12}O_4$) von der des Sulfates ($C_{16}H_{12}O_5$) nicht um ein Atom Sauerstoff, sondern um ein Molekel Wasser verschieden ist ($C_{16}H_{12}O_4$ und $C_{16}H_{14}O_5$ oder $C_{16}H_{10}O_4$ und $C_{16}H_{12}O_5$). So wenig durch diese Annahmen die Analysenzahlen geändert werden, so stimmen doch leider die bisher gefundenen Werte mit den Ausdrücken $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$ und $C_{16}H_{12}O_5 . H_2SO_4$ besser überein, wie folgende Zusammenstellung zeigen soll.

Triacetylverbindung.

	Gefunden					Berechnet für	
	Herzig und Pollak			Galitzenstein			
	I	II	III	IV	V	$C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$	$C_{16}H_7O(OC_2H_3O)_3$
C....	66·76	67·06	66·93	66·83	67·11	67·00	67·34
H....	4·60	4·07	4·45	4·72	4·52	4·56	4·08

Sulfat.

	Gefunden			Berechnet für	
	Herzig und Pollak		Galitzenstein		
	I	II	III	$C_{16}H_{12}O_5 . H_2SO_4$	$C_{16}H_{14}O_5 . H_2SO_4$
C...	50·18	49·96	50·05	50·26	50·00
H...	3·77	3·78	3·78	3·66	4·16

Herzig und Pollak haben seinerzeit betont, daß ein Übergang vom Acetylprodukt $C_{16}H_9O(OC_2H_3O_3)$ zum Tetraacetylderivat $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$ nicht ausführbar ist. Diesen Zusammenhang konnte ich nun durch die Reduktion und nachherige Acetylierung des Sulfates herstellen.

1 *g* Sulfat wurde mit 1 *g* Natriumacetat, 10 *g* Zinkstaub und 10 *g* Eisessig gekocht. Nachdem die Lösung ganz hell geworden (zirka $^1/_2$ Stunde), wird die zehnfache Menge Essigsäureanhydrid hinzugefügt und weiter gekocht. Vom Zinkstaub warm abgesaugt und ins Wasser gegossen, scheidet sich eine Substanz aus, welche, aus Eisessig umkristallisiert, eine Verbindung liefert, die den konstanten Schmelzpunkt 212 bis 214° C. (unkorr.) und auch sonst alle Eigenschaften des Tetraacetylderivates besitzt. Der Mischschmelzpunkt wurde auch bei 212 bis 214° beobachtet.

0·1831 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4419 *g* Kohlensäure und 0·0780 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$
C........	65·82	66·05
H........	4·73	4·58

Die Darstellung der Stammsubstanz des Tetraacetylderivates wollte mir bis jetzt trotz wiederholter Versuche nicht gelingen. Beim Verseifen mit gasförmiger Salzsäure in alkoholischer Lösung und nachheriger Behandlung mit schwefliger Säure erhält man eine amorphe gelbliche Substanz, welche keine konstanten Zahlen liefert und sich in Alkali fast farblos löst. Nach und nach bekommt diese Lösung einen rötlichen Stich und wird nach kurzer Zeit, namentlich beim Erwärmen, ganz rot.

Daß die gesuchte Stammsubstanz vorliegt, ist daraus ersichtlich, daß beim gewöhnlichen Acetylieren des Produktes ohne Zinkstaub das Tetraacetylderivat entsteht.

Die Untersuchung der Acetylderivate wird trotz der experimentellen Schwierigkeiten fortgesetzt und soll auch das Isobrasileïnsulfat von Hummel und Perkin[1] in den Kreis der Studien gezogen werden.

III. Über Dinitrotetramethylhämatoxylon.

Von **Br. Vouk.**

Über diese mit Rücksicht auf ihren Abbau wichtige Verbindung möchte ich noch einige, die bisherigen Angaben[2] ergänzende Tatsachen mitteilen.

Bei einer kleinen Modifikation der Nitrierungsmethode von Gilbody und W. H. Perkin[3] entsteht bekanntlich ein Dinitrotetramethylhämatoxylon, während Perkin selbst ein Mononitroderivat herstellen konnte und beim Trimethylbrasilon auch nach dem modifizierten Verfahren nur ein Mononitroderivat sich bildet.

Sehr bemerkenswert ist zunächst die Beobachtung, daß das Dinitrotetramethylhämatoxylon sich mit Essigsäureanhydrid im Gegensatz zum Mononitrotrimethylbrasilon nicht acetylieren läßt. Der Versuch ist zweimal (eine Viertelstunde respektive eine Stunde gekocht) gemacht und dabei immer unveränderte

[1] Berl. Ber., XV, 2339 (1882).

[2] Berl. Ber., XXXVI, 398 (1903).

[3] Proceedings Chem. Soc., *15*, 27 (1899).

Substanz wieder erhalten worden. Abgesehen vom Schmelzpunkt ist dies am deutlichsten aus der Methoxylbestimmung zu ersehen.

I. 0·2100 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4092 *g* Jodsilber.
II. 0·2670 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·5194 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{20}H_{20}O_{12}N_2$	$C_{20}H_{19}O_{11}N_2(OC_2H_3O)$
OCH_3	25·72	25·67	25·83	23·75

Zur größeren Sicherheit wurde auch der von Perkin beim Nitrotrimethylbrasilon ausgeführte Versuch wiederholt, wobei es sich zeigte, daß auch ohne Natriumacetat schon ein sehr kurzes Aufkochen (5 Minuten) genügt, um Acetylierung zu bewirken. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Produktes (150 bis 153° C., Perkin 150 bis 155° C.) sowie die Methoxylbestimmung der vakuumtrockenen Substanz beweisen das Vorhandensein des Acetylderivates des Nitrotrimethylbrasilons.

0·2550 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4053 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{19}H_{18}O_8N(OC_2H_3O)$	$C_{19}H_{19}O_9N$
OCH_3	20·98	20·80	22·96

Zur Ergänzung dieser vielleicht nicht unwichtigen Beobachtung wäre ein Versuch mit dem Mononitrotetramethylhämatoxylon dringend geboten. Derselbe soll seinerzeit nachgetragen werden. Ebenso soll auch die Bildung von Oximen aus dem Mono- und Dinitrotetramethylhämatoxylon versucht werden.

Zersetzung des Dinitrotetramethylhämatoxylons mit Ätzkali.

Die bei der Zersetzung mit Kalilauge entstehenden Verbindungen sind schon l. c. kurz erwähnt. Es soll nun hier die ausführliche Beschreibung des Versuches folgen. 15 *g* Dinitroprodukt wurden mit 50 cm^3 Wasser zu einem feinen Brei verrieben und dann mit 125 cm^3 50prozentiger Kalilösung versetzt.

Nach zweistündigem Stehen in der Kälte verschwindet die Purpurfarbe und der entstandene braune Niederschlag wird von der alkalischen Flüssigkeit durch Absaugen getrennt und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 3·5*g*. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag mit Alkohol ausgekocht, wobei zwei Drittel der Substanz in Lösung gehen, während ein Drittel ungelöst zurückbleibt. Das in Alkohol Unlösliche scheidet sich beim wiederholten Umkristallisieren aus siedendem Toluol in Form schöner, gelblicher Kristalle aus, die konstant bei 205 bis 206° C. (unkorr.) schmelzen.

Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0·1788*g* Substanz gaben 0·3605*g* Kohlensäure und 0·0781*g* Wasser.
II. 0·3964*g* Substanz gaben bei 17° C. und 744 *mm* 24·5 cm^3 trockenen Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$(C_9H_{10}O_4N)_2$
C	54·98	—	55·10
H	4·85	—	5·10
N	—	7·15	7·14

Das in Alkohol Lösliche wird mit Tierkohle behandelt und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Es scheiden sich gelbe Kristalle vom konstanten Schmelzpunkt 118 bis 120° C. (unkorr.) aus. Auch diese Verbindung wurde im Vakuum getrocknet und analysiert.

I. 0·2118*g* Substanz gaben 0·4231*g* Kohlensäure und 0·1062*g* Wasser.
II. 0·1969*g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4712*g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_7H_5O_2N(OCH_3)_2$
C	54·48	—	54·82
H	5·57	—	5·58
OCH_3	—	31·58	31·47

Die beobachteten Schmelzpunkte und die bei der Analyse erhaltenen Zahlen lassen keinen Zweifel in Bezug auf die Identität der von mir erhaltenen Zersetzungsprodukte mit den

von Perkin[1] sowie Kostanecki[2] beschriebenen Substanzen, nämlich 6-Nitrohomoveratrol (Schmelzpunkt 118 bis 120°) und 4,5,4′,5′-Tetramethoxy-2,2′-Dinitrodibenzyl (Schmelzpunkt 205°).

Die braune, alkalische, von dem kaliunlöslichen Teile getrennte Lösung scheidet beim Ansäuern mit Salzsäure einen nicht beträchtlichen, dunkelbraunen, flockigen Niederschlag ab. Die Flüssigkeit wird mitsamt der Ausscheidung ausgeäthert, der Äther gut gewaschen und abdestilliert. Man erhält hiebei ein mit braunroten, harzigen Substanzen verunreinigtes kristallinisches Produkt, welches durch Anrühren mit wenig Eisessig und Absaugen gereinigt wurde. Um aus den schmierigen essigsauren Laugen die gelösten Anteile noch ziemlich rein zu gewinnen, werden dieselben stark eingeengt, in Kali aufgenommen, durch Sättigen mit Kohlensäure gefällt und nachher ausgeäthert. Dabei geht der größte Teil der harzigen Verunreinigungen in den Äther, während die so gereinigte Substanz in der Bicarbonatlösung bleibt, aus welcher sie durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen werden kann. Beim Umkristallisieren aus siedendem Eisessig erhält man die Verbindung in Form gelblicher, seidenglänzender, leichter Nadeln, welche konstant bei 215 bis 217° C. (unkorr.) schmelzen und beim weiteren Erhitzen sich zersetzen. Aus 35 *g* Dinitrotetramethylhämatoxylon konnten 7 *g* dieses Körpers erhalten werden.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende analytische Daten:

I. 0·2040 *g* Substanz gaben 0·3811 *g* Kohlensäure und 0·0800 *g* Wasser.
II. 0·2238 *g* Substanz gaben 0·4208 *g* Kohlensäure und 0·0885 *g* Wasser.
III. 0·2170 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3935 *g* Jodsilber.
IV. 0·2311 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4243 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_9H_6O_5(OCH_3)_2$
	I	II	III	IV	
C........	50·94	51·27	—	—	51·56
H........	4·35	4·39	—	—	4·68
OCH_3	—	—	23·93	24·23	24·21

[1] Proceed. Chem. Soc., *18*, 147 (1902).
[2] Berl. Ber., XXXV, 1675 (1902).

Wie dies der Schmelzpunkt und das Resultat der Analyse zeigen, ist diese Verbindung mit der von W. H. Perkin und Yates[1] durch Oxydation mit Kaliumpermanganat aus Tetramethylhämatoxylon erhaltenen 2-Carboxy-5,6-Dimethoxyphenoxyessigsäure (XVI) zweifellos identisch.

$$\text{Benzolring: } 6\text{-}OCH_3,\ 5\text{-}OCH_3\ (CH_3O),\ 1\text{-}OCH_2COOH,\ 2\text{-}COOH$$

XVI.

Die noch vorhandene Menge dieser Säure wurde zur besseren Charakterisierung in den Ester umgewandelt. Das neutrale Ammoniumsalz wird mit Silbernitratlösung gefällt und das im Vakuum getrocknete Silbersalz mit Methylalkohol angerührt und mit Jodmethyl am Wasserbad einige Stunden gekocht. Nach dem Abdestillieren des Jodmethyls wird mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterläßt eine dickflüssige Substanz, welche beim Rühren mit einem Glasstabe allmählich erstarrt. Aus Benzol umkristallisiert erhält man weiße Kristalle, die bei 84 bis 87° C. (unkorr.) konstant schmelzen. Die vakuumtrockene Substanz wurde der Methoxylbestimmung unterworfen.

0·1549 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·5041 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_4O_3(OCH_3)_4$
OCH_3 ...	42·95	43·66

Der neutrale Ester wurde mit Kali verseift und auf diese Weise wieder die ursprüngliche Säure vom Schmelzpunkt 215 bis 217° C. (unkorr.) zurückerhalten. Dieselbe schied sich jedoch jetzt rein weiß aus.

Was nun die Ausbeute an den Abbauprodukten betrifft, so ist dieselbe bei allen Versuchen, die ausgeführt wurden, an

[1] J. Chem. Soc., *81*, 241 (1902).

beiden Resten sehr nahe, aber nie mehr als 50%. In Bezug auf die Menge der Zersetzungsprodukte des Mononitrotrimethylbrasilons konnten wir weder bei Perkin noch bei Kostanecki Angaben finden, wohl aber konnte sich Herr Galitzenstein bei Wiederholung dieses Versuches überzeugen, daß die Ausbeute wesentlich besser ist. Allerdings entstehen auch beim Nitrotrimethylbrasilon schmierige Massen, aber dieselben scheinen ein Zwischenprodukt darzustellen, da sie beim weiteren Behandeln neuerlich die Zersetzungsprodukte liefern. Inwieweit auch hier in unserem Falle die amorphen Massen ähnliche Eigenschaften besitzen, soll noch genauer untersucht werden.

Zur Theorie des Verseifungsprozesses

von

R. Fanto.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodenkultur in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1904.)

Die Verseifung von Fetten durch Alkalien war schon mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen, ohne daß in dieser Frage eine endgültige Entscheidung zu erzielen gewesen wäre. Der dabei stattfindende Vorgang wird, und dies ist die ältere, ziemlich allgemeine Anschauung, als quadrimolekulare Reaktion aufgefaßt, indem auf ein Molekül Triglyzerid gleichzeitig 3 Moleküle KOH einwirken. Geitel[1] hält diese Auffassung für unrichtig und hat zu beweisen versucht, daß die Reaktion nicht quadrimolekular, sondern stufenweise verläuft, d. h. sich aus drei aufeinanderfolgenden bimolekularen Reaktionen zusammensetzt, deren Geschwindigkeitskonstanten nicht gleich sind, sondern, $K_1 > K_2 > K_3$, sich annähernd wie 3 : 2 : 1 verhalten.

Der von ihm zur Beweisführung eingeschlagene Weg, die messende Verfolgung des Reaktionsverlaufes in homogener Lösung, kann aber auf den vorliegenden Fall nur dann angewendet werden, wenn es gelingt, ein Lösungsmittel ausfindig zu machen, das sowohl Fett als auch Alkali und Verseifungsprodukte in ausreichender Menge zu lösen vermag, ohne sich selbst an der Reaktion zu beteiligen. Geitel hat nun

[1] Journal für prakt. Chemie, 1897 (55), 429.

seine Versuche mit äthylalkoholischer Kalilauge ausgeführt. Ein Umstand, den er allerdings nicht berücksichtigen konnte, da derselbe erst ein Jahr nach seiner Publikation zur allgemeinen Kenntnis gelangte, machte die Beweiskraft der Geitel'schen Versuche vollkommen zu nichte.

Henriques[1] hat nachgewiesen, daß sowohl in der Kälte als in der Wärme bei Anwesenheit geringer Mengen von Alkali die einsäurigen Alkohole das dreisäurige Glyzerin schon nach ganz kurzer Einwirkungsdauer (einige Minuten) vollständig oder zum allergrößten Teile unter Bildung der betreffenden Fettsäurealkylester verdrängen. Bei Besprechung der experimentellen Versuche Geitels, die er Scheinbeweise nennt, schreibt er, in richtiger Erkenntnis derselben: »Daß Geitel hier Äthylester, rein oder mit Glyzeriden gemischt, unter Händen hatte und daß hiefür alle seine experimentellen Angaben stimmen, ist ohneweiters ersichtlich.«

Neuerdings hat nun Lewkowitsch,[2] ein Anhänger der Geitel'schen Theorie, eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Ergebnisse er für die stufenweise Verseifung beweiskräftig hält.

Auf dieselben näher einzugehen halte ich schon deswegen für unnötig, da von Balbiano[3] gezeigt wurde, daß den Versuchsresultaten von Lewkowitsch keinerlei Beweiskraft innewohne, ja daß sie zum Teile mehr zu Gunsten der älteren Theorie sprechen; weiter, daß bei der unvollständigen Verseifung von Tribenzoin mit wässeriger Kalilauge reines Tribenzoin zurückbleibt und andrerseits bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf überschüssiges Glyzerin wiederum reines Tribenzoin sich bildet, also weder bei der Verseifung noch bei der Esterifizierung Zwischenprodukte, wie Di- oder Monobenzoin auftreten, Tatsachen, die mit der Theorie der stufenweisen Verseifung, wie sie von Geitel aufgefaßt wird, nicht in Einklang zu bringen sind. Aus diesen Versuchsergebnissen leitet Balbiano ab, daß der Verseifungsprozeß nicht stufen-

[1] Zeitschrift für angew. Chemie, 1898, 700.

[2] Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, *33*, 89 (1900).

[3] Gazz. chim., *32* (1), 265 (1902); Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, *S*, 1571 (1903); *1*, 155 (1904).

weise erfolgen kann. Hiezu wäre noch zu bemerken, daß sowohl Lewkowitsch als auch Balbiano in inhomogenem System gearbeitet haben, was für den scheinbaren Verlauf der Reaktion nichts weniger als belanglos ist.

Gegen die scheinbar einfachere Annahme der direkten oder besser der quadrimolekularen Verseifung lassen sich nun aber schwerwiegende Bedenken theoretischer Natur geltend machen. Reaktionen höherer Ordnung sind nämlich sehr selten und verlaufen in der Regel nur mit ganz geringer Geschwindigkeit; der größte Teil scheinbar hochmolekularer Reaktionen hat sich in eine Reihe stufenweise sich abspielender Reaktionen niedrigerer Ordnung auflösen lassen. Es sei hier nur auf die Untersuchungen von Knoblauch[1] über die Geschwindigkeit der Verseifung der Ester mehrbasischer Säuren hingewiesen. In dem von ihm untersuchten Falle, Verseifung des Diäthylbernsteinsäureesters durch Natronlauge, verläuft die Reaktion nicht, wie man anfänglich anzunehmen geneigt wäre, trimolekular, sondern sie setzt sich aus zwei Reaktionen zweiter Ordnung mit verschiedener Geschwindigkeitskonstante zusammen.

Da es mir bis jetzt nicht gelungen ist, ein geeignetes Lösungsmittel ausfindig zu machen, andrerseits aber die Untersuchung des Reaktionsverlaufes in inhomogener Lösung wenig aussichtsreich erschien, in Anbetracht der auf diesem Gebiete noch herrschenden Unsicherheit, mußte der Versuch einer prinzipiellen Entscheidung dieser Frage vorderhand zurückgestellt werden.

Es ist nun ohneweiters einleuchtend, daß die Reaktion auch dann als stufenweise verlaufend charakterisiert ist, wenn es gelingt, bei Anwendung eines inhomogenen Systems die bei dieser Reaktion notwendig auftretenden Zwischenprodukte zu fassen. Die Isolierung dieser Stoffe würde aber, wie schon Geitel fand, ziemlich bedeutende experimentelle Schwierigkeiten bieten; sie ist aber gar nicht notwendig.

Denken wir uns in einem partiell verseiften Fette, nach Zersetzung der Seife durch eine geeignete Säure, einerseits die

---

[1] Zeitschrift für physik. Chemie, *26*, 96 (1898).



Zunahme der Säurezahl bestimmt, andrerseits aber die bei der Verseifung abgespaltene Menge Glyzerin, so wird nun die gefundene Glyzerinmenge entweder der Zunahme der Säurezahl, also dem in Reaktion getretenen Kali, entsprechen, oder sie wird kleiner sein. Im ersten Falle erfolgte die Verseifung quadrimolekular, wenigstens praktisch, im zweiten stufenweise, und zwar unbedingt; im letzteren Falle wäre die Frage endgültig gelöst. Erscheint aber die Verseifung praktisch quadrimolekular, so ist dadurch der Verlauf der Reaktion noch nicht genügend aufgeklärt, da sie möglicherweise doch stufenweise erfolgen kann. Es sei z. B. die Geschwindigkeit der ersten Reaktion K_1, der zweiten K_2, der dritten K_3 gesetzt, $K_1 < K_2 < K_3$, so kann, wenn das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten K_2/K_1 K_3/K_2 sehr groß ausfällt, die in Wirklichkeit stufenweise verlaufende Reaktion als eine quadrimolekulare erscheinen. Die durch R_1 gebildete kleine Menge Diacylhydrin wird nach 2 sehr rasch in Monoacylhydrin und dieses noch rascher in Glyzerin und Fettsäure verwandelt, so daß in keinem Momente irgend größere analytisch bestimmbare Mengen des Di- und Monoproduktes vorhanden sind. Außer den bereits vorher besprochenen Grenzfällen gibt es also noch eine dritte Möglichkeit, die allerdings für die Praxis ganz bedeutungslos ist und nur theoretisches Interesse besitzt: »Die Reaktion verläuft genau genommen wohl stufenweise, praktisch aber quadrimolekular.« Dieser dritte Fall ist aber nach der Geitel'schen Auffassung des Reaktionsverlaufes unmöglich.

Verhalten sich nun die Reaktionsgeschwindigkeiten, wie Geitel behauptet und zu beweisen versuchte, wirklich wie 3 : 2 : 1, so ist es klar, daß es unter Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen gelingen müsse, Di- oder Monoacylhydrin zu isolieren beziehungsweise dessen Vorhandensein im partiell verseiften Fette analytisch nachzuweisen. Gelingt dies auch unter den für stufenweise Verseifung günstigsten Bedingungen nicht, so ergibt sich hieraus wohl mit einiger Sicherheit, daß entweder von einer stufenweisen Verseifung überhaupt nicht die Rede sein kann oder daß zumindest das Geitel'sche Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten im Falle

der Fettverseifung durch Alkali nicht Platz greift. Allerdings muß nun noch berücksichtigt werden, daß die Verseifung in inhomogener Lösung schon deswegen mehr den Charakter einer quadrimolekularen annehmen wird, weil die Reaktion wohl größtenteils nur an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten stattfindet und bei relativ kleiner Diffusionsgeschwindigkeit die Weiterveränderung etwa gebildeten Di- oder Monoacylhydrins mehr begünstigt erscheint als die Spaltung frischen Fettes.

Auch diese Betrachtung zeigt deutlich, daß eine endgültige Aufklärung des Sachverhaltes auf analytischem Wege nur dann zu erwarten ist, wenn dieser zur Annahme der stufenweisen Verseifung führt, d. h. wenn es gelingt, Anhaltspunkte für die intermediäre Bildung von Mono- und Diacylhydrin zu gewinnen; wenn dies aber, und das ist das nächste Ergebnis der vorliegenden Untersuchung, nicht der Fall ist, so kann nur gesagt werden, daß die Verseifung der Fette praktisch quadrimolekular erfolgt. Zu demselben Resultate ist Balbiano durch seine Versuche gekommen; er läßt nur außeracht, daß, wie oben angedeutet, der Verseifungsprozeß praktisch wohl quadrimolekular, eigentlich aber doch stufenweise vor sich gehen kann. Zur Aufklärung wird es, wie ich glaube, wohl nötig sein, neuerlich auf die messende Verfolgung des Reaktionsverlaufes zurückzukommen. Dies soll geschehen, sobald ein passendes Lösungsmittel gefunden sein wird.

Meine ersten Versuche waren natürlich dahin gerichtet, in homogener Lösung zu arbeiten. Als Lösungsmittel wurde Isobutylalkohol verwendet. Dabei habe ich dieselben Erfahrungen gemacht, die Henriques (l. c.) schon vor mehreren Jahren veröffentlicht hat; ich kann nun seine Versuchsergebnisse vollinhaltlich bestätigen. Es sei nur erwähnt, daß bei einem derartigen Versuche — Leinöl wurde mit einem Drittel der von der Theorie verlangten Menge alkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde auf 60° C. erwärmt — einerseits das gesamte vorhandene Glyzerin abgespalten war, andrerseits im isolierten Äthylester (ohne weitere Reinigung) 95% des theoretisch vorhandenen Alkoxyls gefunden wurden. Beides, Glyzerin und Alkoxyl, wurden nach dem Jodidverfahren bestimmt.

Die Versuche, Pyridin als Lösungsmittel zu verwenden, scheiterten, da damit ein während der Verseifung homogen bleibendes System nicht zu erzielen war. Vom Arbeiten in homogener Lösung mußte nun natürlich abgesehen werden.

Die Versuche, die mit sehr verdünnten wässerigen Kalilösungen ($n/_{10}$ und $n/_{4}$) vorgenommen wurden, führten zu keinem Resultate, da es sich herausstellte, daß derartig verdünnte Lösungen nur äußerst langsam auf Fette einwirkten. Des weiteren kam durchwegs eine wässerige Normallösung von Kalilauge zur Verwendung. Die Versuchsanordnung war folgende: Das Fett wurde in ein 25 *cm* langes, zylindrisches Gefäß von 3·5 *cm* Diam. gewogen und dasselbe nach Zusatz der Kalilösung mit einem aufrechtstehenden Rückflußkühler mit Hugershoff'scher Rührvorrichtung in Verbindung gesetzt. Der Zylinder wurde sechs respektive drei Stunden unter starkem Rühren (mittels Turbine) im siedenden Wasserbade belassen. Das Reaktionsgemisch wurde mit heißem Wasser in einen Kolben gespült, mit Äther nachgewaschen, mit Essigsäure zersetzt, abkühlen gelassen, im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt, das Wasser wiederholt mit Äther, der Äther bis zum Verschwinden der sauren Reaktion der Waschflüssigkeit mit Wasser gewaschen. Die vereinigten wässerigen Flüssigkeiten wurden auf 70 cm^3 eingekocht, in einem Meßkolben auf 100 cm^3 aufgefüllt und in 5 cm^3 dieser Flüssigkeit das Glyzerin nach dem Jodidverfahren bestimmt. Die ätherische Fett-Fettsäurelösung wurde in einen gewogenen Kolben gebracht, der Äther, zuletzt im luftverdünnten Raume, abdestilliert und schließlich das Gemisch bei 100° C. im partiellen Wasserstoffvakuum zwei bis drei Stunden lang getrocknet. In einem aliquoten Teile des so behandelten Fett-Fettsäuregemisches wurde die Säurezahl bestimmt. Aus der Zunahme dieser Säurezahl gegenüber der dem ursprünglichen Fette eigentümlichen ließ sich mit hinreichender Genauigkeit die in Reaktion getretene Kalimenge berechnen. Es ist ohneweiters klar, daß bei vollständig durchgeführter Verseifung für ein Molekül abgeschiedenes Glyzerin drei Moleküle Kali verbraucht werden, daß aber bei Unterbrechung des Prozesses das Verhältnis 1 : 3 bei Vorhandensein von Di- und

Monoacylhydrinen nicht vorliegen kann. Die Versuche waren unter den für stufenweise Verseifung günstigsten Bedingungen angeordnet (Verwendung unzureichender Kalimengen und rechtzeitige Unterbrechung des Prozesses). Zur Verarbeitung gelangte ein käufliches Olivenöl, selbst ausgeschmolzener Talg, reines Tristearin und ein Präparat unter der Bezeichnung Trioleïn, das aber eine Säurezahl von 23 und eine Verseifungszahl von 200 besaß, gegenüber den theoretischen 0 und 190. Den Versuch mit diesem Präparate halte ich infolgedessen auch nicht für konkludent.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete Olivenöl besaß eine Säurezahl von 1·9 und eine Verseifungszahl von 190·9; der Glyzeringehalt (nach dem Jodidverfahren) betrug 10·3%.

I. 19·133 *g* Öl wurden mit 25 cm^3 $n/_1$ KOH versetzt, wie oben beschrieben 6 Stunden erwärmt, zersetzt und ausgeschüttelt. 5 cm^3 des Glyzerinwassers lieferten 0·0857 *g* AgJ = 0·0336 *g* Glyzerin, einer Gesamtmenge von 0·672 *g* Glyzerin entsprechend. Das drei Stunden lang getrocknete Fett-Fettsäuregemisch wog 18·7817 *g* und besaß eine Säurezahl von 66·7. Daraus berechnet sich ein Kaliverbrauch von 1·2185 *g*. Bei quadrimolekularer Verseifung würde diesem entsprechen:

Glyzerin .... 0·666 *g*,
gefunden Glyzerin ..... 0·672 *g*.

Dieser Versuch wurde noch weiter ausgeführt. Wenn auch sehr unwahrscheinlich, war doch die Möglichkeit vorhanden, daß eines der eventuell gebildeten Zwischenprodukte in Wasser löslicher sei als in Äther. Es hätte sich dann in dem mit Äther ausgeschüttelten Glyzerinwasser befinden müssen. Die von der Glyzerinbestimmung übriggebliebenen zirka 95 cm^3 wurden mit einem Überschuß von $n/_1$ Kalilauge längere Zeit gekocht und dann mit Essigsäure angesäuert. Bei Anwesenheit nachweisbarer Mengen eines Zwischenproduktes hätte eine Trübung von ausgeschiedener Fettsäure auftreten müssen. Die Flüssigkeit blieb aber vollständig klar. Der restliche Teil des Fett-Fettsäuregemisches wurde in Äther gelöst, die der bereits ermittelten Säurezahl entsprechende Menge von Kalilauge zugesetzt und dann durch Zusatz einer genügenden Menge Calciumacetat die Kaliseife in Calciumseife umgewandelt. Es trat zwar Emulsionsbildung ein, doch schied sich dieselbe nach mehrtägigem

Stehen gut ab. Die Ätherfettlösung, in der die Calciumseife suspendiert war, ließ sich auf diese Weise vollkommen auswaschen. Schließlich wurde von der Seife abfiltriert, der Äther abdestilliert und im zurückbleibenden Fett Säurezahl, Verseifungszahl und Glyzerin bestimmt. Es wurde gefunden: S. Z. 2·0, V. Z. 190·0, Glyzerin 10·21. Die Übereinstimmung dieser Zahlen mit den im ursprünglichen Öl gefundenen, und zwar: S. Z. 1·9, V. Z. 190·9, Glyzerin 10·3, beweisen, daß in dem nach Entfernung des verseiften Ölanteiles zurückbleibenden Fett keine auf stattgehabte stufenweise Verseifung hindeutende Anteile sich befanden. Endlich wurde noch die Calciumseife nach dem Waschen und Trocknen der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure unterzogen; wie erwartet lieferte dieselbe keine Spur von Jodsilber, war also frei von glyzerinhältigen Zwischenprodukten.

II. 30·576 *g* Öl wurden mit 25 cm^3 $n/_1$ KOH drei Stunden lang wie oben erhitzt und weiter behandelt. 5 cm^3 des Glyzerinwassers lieferten 0·077 *g* AgJ = 0·0302 *g* Glyzerin, einer Gesamtmenge von 0·604 *g* Glyzerin entsprechend. Das Fett-Fettsäuregemisch wurde drei Stunden lang getrocknet, wog 30·1643 *g* und besaß eine Säurezahl von 37·2. Daraus berechnet sich ein Kaliverbrauch von 1·0648 *g*. Bei quadrimolekularer Verseifung würde diesem entsprechen:

Glyzerin .... 0·582 *g*,
gefunden Glyzerin........ 0·604 *g*.

III. 22·674 *g* Rindstalg, der eine Säurezahl von 1·1 besaß, wurde mit 25 cm^3 $n/_1$ KOH drei Stunden lang wie oben erhitzt und dann weiter verarbeitet. 5 cm^3 des Glyzerinwassers lieferten 0·0542 *g* AgJ = 0·02125 *g* Glyzerin, einer Gesamtmenge von 0·425 *g* Glyzerin entsprechend. Das Fett-Fettsäuregemisch wurde zwei Stunden lang getrocknet, wog 22·378 *g* und besaß eine Säurezahl von 36·1. Daraus berechnet sich ein Verbrauch von 0·7832 *g* Kali. Bei quadrimolekularer Verseifung würde diesem entsprechen:

Glyzerin .... 0·428 *g*,
gefunden Glyzerin........ 0·425 *g*.

IV. Zum Versuche wurde Tristearin[1] verwendet. Gewogen wurden 8·4475 *g*; mit 15 cm^3 $n/_1$ KOH drei Stunden lang wie oben erhitzt, mit Essigsäure zersetzt und, wegen der verhältnismäßig geringen Löslichkeit der

[1] Die Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von 70 bis 71°. Einmaliges Umkristallisieren aus heißem Benzol veränderte denselben nicht. Trotzdem besaß sie S. Z. von 1·8 und V. Z. 191·6 gegenüber den von der Theorie geforderten 0 und 189.

Stearinsäure in Äther, mit heißem Benzol ausgeschüttelt. Der wässerige Anteil wurde mit heißem Benzol, die Benzollösung mit heißem Wasser wieder bis zum Verschwinden der sauren Reaktion in der letzten Waschflüssigkeit gewaschen. 5 cm^3 des Glyzerinwassers lieferten 0·0415 *g* AgJ = 0·01627 *g* Glyzerin, einer Gesamtmenge von 0·3254 *g* Glyzerin entsprechend. Das Fett-Fettsäuregemisch, zwei Stunden lang getrocknet, wog 8·2587 *g* und besaß eine Säurezahl von 74·7. Daraus berechnet sich ein Kaliverbrauch von 0·602 *g*. Bei quadrimolekularer Verseifung würde diesem entsprechen:

Glyzerin...........	0·3290 *g*,
gefunden Glyzerin ..	0·3254 *g*.

Schließlich sei noch erwähnt, daß beim Versuche mit Trioleïn, den ich wegen der unreinen Beschaffenheit der Substanz nicht für beweisend ansehe, bei ganz gleicher Behandlungsweise ein Verlust von 3·5% Glyzerin gegenüber der dem Kaliverbrauch entsprechenden Menge resultierte.

Bei Betrachtung der Versuchsresultate fällt sofort auf, daß bei den mit Olivenöl angestellten Versuchen mehr Glyzerin gefunden wurde, als der verbrauchten Kalimenge entspricht. Da nicht anzunehmen ist, daß sich bei 100° C. das Wasser verseifend an der Reaktion beteiligt, mußte dieser Umstand eine andere Ursache haben. Bei Versuch II, bei dem das Plus den Betrag von 3% noch übersteigt, wurde bei verhältnismäßig sehr gutem und konstantem Vakuum (22 *mm*, während dasselbe bei Versuch I zwischen 40 und 60 *mm* schwankte) drei Stunden lang bei 100° C. getrocknet. Ein zu Anfang der dritten Stunde in das Kühlerrohr eingelegtes angefeuchtetes blaues Lackmuspapier färbte sich in ganz kurzer Zeit deutlich rot; da das Fett-Fettsäuregemisch solange gewaschen worden war, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagierte, also die Essigsäure schon zu Beginn der Trocknung nicht mehr vorhanden war, eventuelle Spuren aber jedenfalls während des zweistündigen Trocknens gänzlich entfernt worden waren, so ist diese Rötung nur dadurch zu erklären, daß bei dieser Temperatur und diesem niederen Druck sich bereits Anteile eines sauer reagierenden Stoffes verflüchtigen. Daraus ließe sich natürlich zwanglos ein geringerer Kaliverbrauch und dementsprechend das Plus an Glyzerin erklären. Es hat den Anschein, als ob diese flüchtige Säure durch bei der Verarbeitung auch unter so schonenden Bedingungen nicht ganz zu verhindernde Oxydation gebildet wird. Beim Talg, der nur

wenig, und beim Tristearin, das durch Oxydation gar nicht angegriffen wird, ist ein Plus an Glyzerin auch nicht aufgetreten, sondern im Gegenteil ein kleines, durch normale Arbeitsverluste bedingtes Minus.

Wenn nun auch bei den Versuchen mit Olivenöl die Differenzen im Glyzerinkaliverhältnis nicht groß sind und gerade in entgegengesetzter Richtung liegen, wie wenn die Verseifung stufenweise erfolgt wäre, haben dieselben durch den erwähnten Umstand doch etwas an Beweiskraft eingebüßt. Immerhin berechtigten mich aber die Erfahrungen, die ich bei Versuch I gemacht habe, dann die Resultate der Versuche mit Talg und Tristearin, die mit möglichster Exaktheit ausgeführt wurden — immer nur bezüglich Verseifung von Fett mit Kali in inhomogener Lösung — zu den Behauptungen:

1. Das Vorhandensein von Di- und Monoacylhydrinen in partiell verseiften Fetten ist nicht nachweisbar.

2. Die Verseifung von Fetten durch Kali in inhomogener Lösung verläuft praktisch quadrimolekular.

Notizen über einige Titan- und Zinnverbindungen

von

Prof. F. Emich.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1904.)

Vor mehr als zehn Jahren haben mein verehrter Freund Herr Univ.-Prof. Dr. K. B. Hofmann und ich eine gemeinsame Arbeit verabredet, welche die Erweiterung unserer Kenntnisse über das Titan und seine Verwandten zum Gegenstand haben hätte sollen. Da wir verhindert sind, die Versuche fortzusetzen, sei es gestattet, im folgenden kurz über die von mir in den Jahren 1893 und 1894 gewonnenen Resultate zu berichten. Unmittelbaren Anlaß hiezu geben mir die schönen Arbeiten von Ruff und seinen Schülern über das Titanfluorid.[1] Eine Prioritätsreklamation ist damit selbstverständlich nicht beabsichtigt.

I.

Über Titanfluorid und Baryumtitanfluorid. Nachdem ich bei Wiederholung von Unverdorben's Versuch[2] gleich Ruff und Ipsen kein Titanfluorid erhalten konnte, glaubte ich aus den Angaben von Hautefeuille[3] und Marignac[2] schließen zu dürfen, daß sich diese Verbindung

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, *1903*, 1777; *1904*, 673.

[2] Gmelin-Kraut's Handbuch, II. 2. 23, 24.

[3] Daselbst S. 6.

vielleicht beim Erhitzen gewisser Salze der Titanfluorwasserstoffsäure bilden werde.

Hautefeuille leitete bekanntlich Salzsäuregas über erhitztes Kaliumtitanfluorid und gewann kristallisiertes Titandioxyd, indem er den entstehenden Dampf durch ein glühendes Rohr streichen ließ. Hiebei mußte sich das Titan in Form einer flüchtigen, möglicherweise fluorhältigen Verbindung abgespalten haben.

Ebenso erhielt Marignac beim Erhitzen von Magnesiumtitanfluorid einen weißen, leicht löslichen Körper, den er für Titanfluorid hielt; derselbe gab mit Wasser eine trübe Lösung, die beim Eindampfen einen Fluorwasserstoff abspaltenden Sirup lieferte.

Ich habe Marignac's Versuch entsprechend abgeändert wiederholt, indem ich Baryumtitanfluorid benützte, und dabei tatsächlich Titanfluorid erhalten.

Zur Darstellung von Baryumtitanfluorid wurden 25 *g* käufliches reines Kaliumtitanfluorid in einer Platinschale in heißem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 26 *g* kristallisiertem Chlorbaryum versetzt; der nach dem Erkalten reichlich entstandene grobkristallinische Niederschlag wurde mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Die Verbindung enthielt ein halbes Molekül Kristallwasser:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2\,BaTiFl_6 + H_2O$
Ti	15·8	15·62
H_2O	2·24	2·23

Die Wasserbestimmung wurde vorgenommen, indem ich die Substanz in einem Schiffchen glühte, das sich in einem zur Hälfte mit Magnesia beschickten Rohr befand. Das Wasser wurde mittels eines getrockneten Luftstromes fortgeführt und nach dem Passieren der glühenden Magnesia in einer gewogenen Chlorcalciumröhre absorbiert. Durch Glühen mit Bleioxyd im Tiegel erhielt ich keine brauchbaren Resultate.

Beim Erhitzen gibt das Baryumtitanfluorid das Wasser nur sehr allmählich ab; zugleich entweicht stets auch etwas Fluorwasserstoff. Beim Glühen erhält man Dämpfe, welche an der Luft dicke weiße Nebel bilden und Titan enthalten.

Um, wenn möglich, auf solche Weise Titanfluorid zu gewinnen, wurde die Baryumverbindung in eine Platinretorte gebracht, welche sich in einem mit Magnesia ausgefütterten Porzellanbecher befand, der durch ein kräftiges Gasgebläse auf Gelbglut erhitzt werden konnte. Der Hals der Retorte stand mit einem Platin-U-Rohr in Verbindung, durch den Tubulus (des in die Retorte eingeschliffenen Helms) konnte ein kräftiger, sehr gut getrockneter Luftstrom geleitet werden, welcher ein Eindringen von Feuchtigkeit in das Innere des Apparates nach Möglichkeit verhinderte.

Das Baryumtitanfluorid wurde zuerst im gewöhnlichen Trockenkasten erhitzt und hierauf stundenlang in dem Apparate auf schwacher Rotglut erhalten, wobei das Kristallwasser wegging, aber keine nennenswerten Titanmengen entwichen. Hierauf wurden Helm und Vorlage nochmals gereinigt, der Apparat wieder zusammengestellt, die Vorlage mit Kohlensäureschnee und Äther gekühlt und die Retorte so hoch als möglich erhitzt. Ersteres geschah nur bei den orientierenden Versuchen in der Voraussetzung, daß das Titanfluorid sehr flüchtig sein dürfte.

Nach Beendigung des Versuches zeigte sich die stark gekühlte Vorlage fast leer, dagegen hatte sich im Retortenhals eine weiße durchscheinende feste Substanz verdichtet, welche in Wasser unter Erhitzung klar löslich war; die Lösung gab mit Fluorkalium einen reichlichen Niederschlag von Kaliumtitanfluorid. In eine glühende Platinschale geworfen, verflüchtigte sich der Körper, in lebhafte Bewegung geratend, unter Entwicklung starker weißer Dämpfe; die Platinschale lief bunt an und enthielt zum Schlusse nur eine Spur Titandioxyd.

Zur Analyse wurde eine meist nicht gewogene Menge der Substanz in Wasser gelöst, die Lösung mit Soda heiß gefällt und der Niederschlag mit Wasser gewaschen, das etwas Ammoniumcarbonat enthielt. Die eingedampften Waschwässer schieden stets Titansäure ab, die mit dem Hauptniederschlag vereinigt wurde. Das Fluor wurde als Calciumfluorid gewogen (und dieses behufs Prüfung stets noch ins Sulfat übergeführt). So wurden z. B. erhalten:

1. 0·1144 *g* TiO_2 und 0·1985 *g* $CaFl_2$
2. 0·4162 0·7687
3. 0·4613 0·8215

Daraus ergibt sich ein Atomverhältnis von

$$\text{Titan} : \text{Fluor} = \begin{cases} 1:3\cdot6 \\ 1:3\cdot8 \\ 1:3\cdot7 \end{cases}$$

Die Substanz war wasserstofffrei.

Wenn auch diese Zahlen mit Rücksicht auf die Schwierigkeit, welche die Ausführung genauer Fluorbestimmungen bietet, keine sehr großen Abweichungen von dem theoretisch geforderten Werte von

1 : 4

zeigten, so wagte ich mit Rücksicht auf die unerwarteten Eigenschaften des Produktes doch damals (1893) nicht, die Verbindung als Titanfluorid $TiFl_4$ anzusprechen. Ich hatte vielmehr vor, die Versuche mit besseren Apparaten zu wiederholen, bin aber daran durch äußere Umstände verhindert worden.

Heute kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die beim Erhitzen von Baryumtitanfluorid gewonnene Substanz tatsächlich das gesuchte Titanfluorid gewesen ist, da Ruff[1] und seine Schüler, welche bekanntlich nach anderen Methoden gearbeitet, dieselben Eigenschaften an ihm festgestellt haben.

Der in der Retorte verbliebene Rückstand stellt ein Gemisch (oder eine Verbindung?) von Baryumfluorid mit Baryumtitanfluorid dar, denn er enthält noch bedeutende Mengen von Titan. Damit steht die schlechte Ausbeute an Fluorid in Übereinstimmung; beispielsweise war die Gewichtsabnahme von 20 *g* Baryumtitanfluorid 4·5 *g* oder 23%, während die Rechnung 43% verlangt, wenn die Zersetzung nach Abgabe des Wassers im Sinne der Gleichung

$$BaTiFl_6 = BaFl_2 + TiFl_4$$

erfolgt. Daß der Rückstand kein reines Baryumfluorid sein kann, geht auch aus dem Umstand hervor, daß er Glasgefäße trübt, wenn man ihn jahrelang darin aufbewahrt.

[1] L. c.

II.

Von den gelegentlich ermittelten physikalischen Konstanten sei erwähnt, daß der Erstarrungspunkt des Titanchlorids zu —23° C., der Siedepunkt des Zinntetrajodids zu 341° C. (korr.) gefunden wurde.

Das erstere wurde von E. Merck bezogen und zeigte nach dem Fraktionieren den konstanten Siedepunkt 134·8° C. bei 735 *mm* Druck. Das letztere hatte Herr Prof. Dr. Hofmann in der üblichen Weise[1] dargestellt. Es schmolz bei 143° C., Personne[2] gibt 146° als Schmelzpunkt, 142° als Erstarrungspunkt an.

Läßt man elektrische Funken durch ein Gemisch von Wasserstoff und Titanchloriddampf schlagen, so erhält man eine reichliche Abscheidung von violetten Kristallen — offenbar Titansesquichlorid — aber kein Titan.

III.

Kaliumzinnfluorid erhält man in quantitativer Ausbeute, wenn eine Lösung von 27 *g* Zinntetrachlorid in der zehnfachen Wassermenge mit einer warmen Lösung von 57 *g* kristallisiertem Fluorkalium in der dreifachen Wassermenge versetzt wird. Der kristallinische Niederschlag wird einmal aus siedendem Wasser umkristallisiert und ist nach dem Waschen mit kaltem Wasser chlorfrei.

Analysen.

1. 2·6786 *g* geben, bei 120° getrocknet, 0·1505 *g* ab;
2. 1·8345 *g* geben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 1·823 *g* Kaliumsulfat + Zinnoxyd;[3]

---

[1] Dammer's Handbuch der anorg. Chem. II. 1. 675.

[2] Daselbst 676.

[3] Die Zerlegung mit Schwefelsäure wird im Platintiegel vorgenommen; hierauf wird die Masse in einen Porzellantiegel gebracht und wiederholt unter Zusatz von Ammoniumcarbonat geglüht. Der Rückstand reagiert auf Lackmus deutlich sauer, doch ist dies auch der Fall, wenn man in gleicher Weise mit einem Gemisch von Kaliumsulfat und Zinnoxyd verfährt. Die zurückbehaltene Säuremenge scheint aber nicht wägbar zu sein, beispielsweise gaben 2·5315 *g* des Gemisches nach dem Abrauchen u. s. w. wieder 2·5316 *g* Rückstand.



In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $K_2SnFl_6 + H_2O$
Wasser............	5·62	5·49
Kaliumsulfat + Zinnoxyd....	98·9	98·8

Das Salz bildet glasglänzende, luftbeständige Kriställchen, welche im trockenen Zustande Glas (wenigstens im Laufe von zehn Jahren) nicht angreifen. Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt in der Wärme Fluorwasserstoff.

Baryumzinnfluorid erhält man in analoger Weise.

Beispielsweise wurden 20 *g* rauchende Fluorwasserstoffsäure mit 50 cm^3 Wasser verdünnt, 13 *g* Zinntetrachlorid unter zeitweiser Kühlung hinzugefügt und die völlig klare Lösung mit einer solchen von 12 *g* Chlorbaryum versetzt. Von einer kleinen Menge Baryumsulfat abfiltriert, schied die Lösung nach zwölf Stunden Kristalle ab, welche (unter Verlust von viel Zeit und Material) aus Wasser so oft umkristallisiert wurden, bis die Chlorreaktion ausblieb.

Analysen:

1. 1·3952 *g* geben, bei 120° getrocknet, 0·1850 *g* ab;
2. Beim Abrauchen mittels konzentrierter Schwefelsäure erhielt man aus 1·2102 *g* wasserfreiem Salz 1·2532 *g* Baryumsulfat + Zinnoxyd d. h.:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $BaSnFl_6+3H_2O$
H_2O..............	13·3	12·7
		Berechnet für $BaSnFl_6$
$BaSO_4+SnO_2$......	103·6	103·8

Das Salz bildet glänzende Blätter, welche etwa wie Borsäure aussehen, bei vieljährigem Aufbewahren in Glasgefäßen diese etwas angreifen und beim Erwärmen mit Schwefelsäure Fluorwasserstoff entwickeln.

Über die Färbung der Boraxperle durch kolloidal gelöste Edelmetalle

von

Julius Donau.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1904.)

Gelegentlich der Versuche, kolloidale Goldlösungen herzustellen,[1] habe ich das Verhalten des Borax zu Goldsalzen in Betracht gezogen und dabei die Wahrnehmung gemacht, daß Goldchloridchlorwasserstoff im schmelzenden Borax zu kolloidalem Gold reduziert und dieses von der Perle mit purpurner Farbe gelöst wird.

Dies gab den Anlaß zu der vorliegenden Arbeit, welche den Zweck verfolgte, dieses Verhalten des Borax analytisch zu verwerten und womöglich auch andere Edelmetalle auf ähnliche Art nachzuweisen. Hiebei zeigte sich, daß auch die Platinmetalle und das Silber der Perle bestimmte Färbungen verleihen, die mit der Farbe der betreffenden kolloidalen Lösungen zum Teil identisch sind. Die anscheinend große Empfindlichkeit dieser Reaktionen ließ von vornherein eine Nützlichkeit derselben für die qualitative Analyse erwarten.

Gold.

Wenn man die Boraxblase mit einer verdünnten Goldsalzlösung befeuchtet und dann zur Perle verschmilzt, so wird diese rubinrot gefärbt; es ist hiebei aber zu beachten, daß bei

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 25.

längerem Erhitzen der kolloidale Zustand des Goldes verschwindet und die Perle erst blau bis grünlichblau, endlich farblos wird. Sind größere Goldmengen zugegen, so wird die Perle nach längerem Erhitzen leberfarbig bei auffallendem und blau bei durchfallendem Lichte.

Um die Brauchbarkeit dieser Reaktion für analytische Zwecke zu prüfen, wurden Versuche über Empfindlichkeit und Einfluß fremder Stoffe angestellt.

In Bezug auf die Empfindlichkeit wurde festgestellt, daß eine Lösung, welche 0·7 *mg* Gold im cm^3 enthält, eine zuerst rubinrote, dann blaue Perle gibt; auch mit der auf das Dreißigfache verdünnten Lösung kommt die Reaktion noch zu stande. Da eine Perle von etwa 1 *mm* Durchmesser durch 1 *mg* der letztgenannten Lösung noch rot gefärbt wird, ergibt sich die kleinste absolute Menge nachweisbaren Goldes zu 0·025 μg (= 0·000025 *mg*). Über die Empfindlichkeit anderer Goldreaktionen ist das Nähere aus der am Schlusse angegebenen Zusammenstellung zu entnehmen.

Einfluß fremder Stoffe. Alkalisalze tun der Reaktion keinen Abbruch, nur tritt z. B. bei Anwesenheit großer Kochsalzmengen an Stelle der roten Farbe eine violette auf, wobei auch die Empfindlichkeit der Reaktion infolge der in solchen Fällen eintretenden Trübung etwas leidet.

Kieselsäure und Wasserglas, welche die Rotfärbung des Kokonfadens verhinderten[1] (vermutlich wegen kolloidal gelöster Kieselsäure, die, über das in weit geringerer Menge vorhandene Kolloid der Seide siegend, das gebildete Goldkolloid in sich aufnimmt), erwiesen sich dieser Reaktion gegenüber als indifferent. Ebenso zeigte sich Eisen als harmlos, was im Gegensatz zu seiner Wirkung auf die mit kolloidalem Gold gefärbte Seidenfaser besonders hervorgehoben sei. Zwar reagierte die Perle im heißen Zustand auf die färbende Kraft der Eisensalze, aber beim Erkalten trat die Purpurfärbung selbst bei Anwesenheit größerer Eisenmengen doch auf. Anders verhält es sich mit dem Einfluß des Platins und der dazugehörigen Metalle. Beträgt die Menge des Platins weniger als 6 % von

[1] L. c.

der des Goldes, so läßt sich dieses in der Perle eben noch erkennen. Bei höherem Platingehalt wird die Purpurfärbung verdeckt. Die Goldreaktion bleibt aus, wenn freie Schwefelsäure oder freie Halogene in der zu prüfenden Lösung enthalten sind, indem sich das Gold metallisch ausscheidet und als solches in der Perle herumschwimmt. Freie Salzsäure hingegen ist ohne Einfluß auf die Reaktion.

Über einige durchgeführte Beispiele wird am Schlusse berichtet werden.

Silber.

Silber färbt bekanntlich Glasflüsse und, wie ich kürzlich gezeigt habe, auch eine entsprechend vorbereitete Faser gelb. In gleicher Weise vermag auch der schmelzende Borax Silber mit gelber Farbe zu lösen.[1]

Um die Färbung zu erhalten, wird wie oben der Borax teilweise entwässert, die noch heiße Blase mit der Silberlösung benetzt und hierauf zur Perle verschmolzen. Anfangs ist diese ganz farblos; erst nach 1 bis 2 Minuten langem Erhitzen erscheint die charakteristische Farbe. (Es ist zweckmäßig, die Perle in kürzeren Zeiträumen aus der Flamme zu ziehen, weil man sonst die Färbung, die auch hier nach zu langem Erhitzen wieder verschwindet, leicht übersehen kann.) Die gelbe Perle erscheint im durchfallenden Lichte völlig klar,[2] im auffallenden mehr oder minder stark opalisierend.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion wurde wie oben geprüft und es ergab sich, daß schon 0·18 μg Silber der Perle eine charakteristische Färbung verleihen (vergl. Tabelle).

Von dem Einfluß fremder Substanzen gilt das beim Gold Gesagte, nur kann hinzugefügt werden, daß sich auch eine ammoniakalische Chlorsilberlösung zur Reaktion gut eignet.

---

[1] Da wässerige stabile kolloidale Silberlösungen von gelber Farbe meines Wissens bisher noch nicht dargestellt worden sind, soll nicht mit Bestimmtheit behauptet werden, daß es sich hier auch um eine kolloidale Lösung handelt.

[2] Vergl. Rammelsberg, Mineralchemie, p. 7.



Platin.

Die bekannte Farbe des kolloidalen Platins tritt auch in der Boraxperle auf, wenn man wie oben den Boraxschaum mit einer verdünnten Platinlösung befeuchtet und zur Perle verschmilzt, welche dann im durchfallenden Lichte rehbraun, im auffallenden milchig getrübt erscheint. Es dürfte keinem Zweifel unterliegen, daß es sich auch hier um eine kolloidale Lösung des Platins handelt.

Versuche über die Empfindlichkeit dieser Reaktion ergaben, daß 0·05 μg Platin genügen, um eine kleine Perle zu färben. Auch hier wird nach längerem Erhitzen die Perle farblos, doch dauert es bis zum völligen Verschwinden der Färbung länger als bei der durch Gold gefärbten Perle.

Von dem Einfluß anderer Stoffe gilt im allgemeinen auch hier das oben erwähnte. Goldsalze verdecken die Braunfärbung der Perle nur dann, wenn die Goldmenge das Fünfzehnfache von der des Platins übersteigt, in welchem Falle die Perle braunrot bis violettrot erscheint, also die Gegenwart von Platin nicht mehr sicher zu erkennen ist. Weil aber der kolloidale Zustand des Goldes beim Erhitzen früher vergeht als der des Platins, so kann man dieses, im Falle ersteres nicht gar zu sehr überwiegt, bei längerem Erhitzen in der Regel doch noch erkennen.

Von den übrigen Platinmetallen, bei welchen das beim Platin angegebene Verfahren eingehalten wurde, geben das Iridium und Osmium eine dem Platin ähnliche Färbung, jedoch ohne Trübung bei auffallendem Lichte. Rhodium färbt die Perle auch braun, doch erscheint sie im auffallenden Lichte schiefergrau. Palladium und Ruthenium färben die Perle schwarz.

Um die Brauchbarkeit dieser Reaktionen für praktische Fälle zu erproben, wurden verschiedene Versuche angestellt; so z. B. gelang es leicht, 0·05 μg Gold, 0·5 μg Platin, 5 μg Silber in je 5 g eines Gemenges von Eisenoxyd, Kupferoxyd, Quarz- und Kalksand nachzuweisen. Das hiebei in Anwendung gekommene

Verfahren stimmte im wesentlichen mit dem andernorts[1] angegebenen überein. Durch entsprechende Trennungsmethoden konnten die Edelmetalle natürlich auch nebeneinander aufgefunden werden.

Zum Schlusse sei eine übersichtliche Zusammenstellung angegeben, aus welcher zu entnehmen ist, daß die hier beschriebenen Perlenreaktionen auf Gold, Silber und Platin die bisher bekannten makrochemischen Reaktionen an Empfindlichkeit übertreffen.

I. Gold.	Mikromilligramm
Makrochemisch in der Eprouvette nach Carnot[2] oder Döring	0·25
Makrochemisch mittels der Boraxperle	0·025
Mikrochemisch durch Zinnchlorür[3]	2
Mikrochemisch durch kolloidale Färbung der Faser[4]	0·002
Spektralanalytisch[5]	0·13

II. Silber.	
Makrochemisch in der Eprouvette als Chlorsilber	1
Makrochemisch mittels der Boraxperle	0·18
Mikrochemisch, Chlorsilberreaktion[3]	0·1
Spektralanalytisch[5]	0·05

III. Platin.	
Makrochemisch, in der Eprouvette. Färbung durch Jodkalium[6]	0·25
Makrochemisch mittels der Boraxperle	0·05

---

[1] L. c.

[2] Die Empfindlichkeit der makrochemischen Reaktionen ist auf eine Gesamtflüssigkeitsmenge von $^1/_4$ *cm*^{3} berechnet. Über die Carnot'sche Reaktion (Erzeugung von Goldpurpur) vergl. Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie, III. Bd., p. 763, oder C. r., *97*, 105. Über die Döring'sche Methode (Rotfärbung der Filterasche) vergl. Berg- und Hüttenm. Zeitung, 1900, 59.

[3] Behrens, Mikrochemische Analyse, 6. Aufl.

[4] Donau, Monatshefte für Chemie, *25*.

[5] Annalen der Physik, V, 1901, 936.

[6] Ber. der Deutschen chem. Ges., *14*, 693 *a*; Chem. News, *43*, 75.

	Mikro-milligramm
Mikrochemisch, als Thallochlorplatinat[1]	0·005
Spektralanalytisch[2]	0·13

Vergleichshalber kann hinzugefügt werden, daß eine Kobalt- oder Chromperle etwa 0·2 beziehungsweise 0·3 μg Metall erfordert, um deutlich gefärbt zu werden.

[1] Behrens, Mikrochemische Analyse, 6. Aufl.

[2] Annalen der Physik, V, 1901, 936.

Über die isomeren Pyrogalloläther

(III. Mitteilung)

von

J. Herzig und **J. Pollak.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1904.)

In der zweiten Abhandlung[1] haben wir die Darstellung des Pyrogallolmonomethyläthers von der Stellung 1 aus Pyrogallolmonomethyläthercarbonsäure beschrieben und haben betont, daß die Ausbeute an dieser Säure sehr schlecht ist und daß infolgedessen diese Darstellungsweise für den Pyrogalloläther sich nicht eignet. Das weitere Studium dieser Verbindung mußten wir uns für den Moment vorbehalten, als es uns gelingen sollte, entweder eine bessere Methode für die Darstellung der Monoäthersäure oder des Pyrogallolmonomethyläthers selbst ausfindig zu machen.

Man konnte daran denken, letztere Verbindung aus dem Pyrogallol direkt zu bekommen, zumal schon Benedikt[2] bei der Äthylierung mit der theoretischen Menge von Kali und Jodäthyl den Pyrogallolmonoäthyläther erhalten hat. Dabei liegt aber folgende Erwägung sehr nahe. Das Verhalten der Gallussäure und der Pyrogallocarbonsäure gegen Diazomethan sowie gegen Kali und Dimethylsulfat hat gezeigt, daß zwar die paraständige Hydroxylgruppe bevorzugt erscheint, daß aber auch die Hydroxylgruppe in der Metastellung sterisch nicht

[1] Monatshefte für Chemie, XXV.

[2] Berl. Ber., IX, 125 (1876).

behindert wird. Diese zum Carboxylreste metaständige Gruppe befindet sich im Falle der Pyrogallolcarbonsäure zwischen zwei anderen Hydroxylresten, was die leichte Ätherifizierbarkeit um so merkwürdiger erscheinen läßt.

Das gleiche Verhalten bei der Alkylierung des Pyrogallols mit Kali und Jodmethyl vorausgesetzt, mußte man also bei Anwendung nur eines Molekels Kali die gleichzeitige Bildung beider isomerer Monomethyläther von der Stellung 1 respektive 2 der Methoxylgruppe (I und II) erwarten.

I: OCH_3 (1), OH (2), OH (3)

II: OH (1), OCH_3 (2), OH (3)

Wie unsere Versuche ergeben haben, ist dies in der Tat der Fall und wir konnten diese beiden Äther in Form der Acetylprodukte voneinander trennen, die Acetylderivate verseifen und so die freien Monomethyläther charakterisieren. Die eine der dargestellten Verbindungen erwies sich als identisch mit dem von uns aus Pyrogallomonomethyläthercarbonsäure dargestellten Körper, während die andere den bisher noch nicht bekannten Monomethyläther von der Stellung 2 darstellt. Wir haben schon in der zweiten Abhandlung erwähnt, daß der von Hoffmann-La Roche[1] beschriebene Pyrogallolmonomethyläther von dem Äther I verschieden sein muß. Es blieb aber immerhin die Möglichkeit der Identität mit dem Äther der Formel II. Unsere Beobachtungen sprechen nun aber auch dagegen und es dürfte daher in der Substanz von Hoffmann-La Roche überhaupt gar kein Pyrogallolderivat vorliegen. Mit Rücksicht darauf, daß das Ausgangsmaterial für diese Verbindung eine Guajakolmonosulfosäure war, liegt also, nachdem ein Pyrogallolmonomethyläther ausgeschlossen ist, nur die Möglichkeit eines Oxyhydrochinonderivates vor (III oder IV).

[1] Chem. Centralbl., 1900, II, 459.

OCH_3 — OH — OH (III)

OH — OCH_3 — OH (IV)

Nach den vorliegenden Daten kann der Körper von Hoffmann-La Roche mit dem von Will[1] beschriebenen Äther IV nicht als identisch bezeichnet werden. Es bleibt also für die erstere Verbindung nur mehr die Formel des noch nicht bekannten Monoäthers III und demzufolge auch für die Guajakolsulfosäure die entsprechende Stellung (V).

OCH_3 — OH — SO_3H (V)

Diese Stellung der Sulfogruppe ist übrigens im vorhinein weit wahrscheinlicher als die von Hoffmann-La Roche angenommene Orthostellung.

Die beiden von uns dargestellten Pyrogallolmonomethyläther liefern, in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid oxydiert, braune bis dunkelschwarze amorphe Niederschläge, deren genaue Untersuchung wir uns vorbehalten. Aus diesen Substanzen konnten wir bisher kein kristallisiertes Derivat erhalten, auch war es uns nicht möglich, durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Oxydationsprodukt des Äthers von der Stellung 1 Hexaoxydiphenyl darzustellen. Um so interessanter dürfte sich das Studium der Autoxydation dieser Stoffe gestalten, welches wir nach dem Vorgange von Harries[2] zu unternehmen gedenken. In dieser Richtung läßt sich schon heute folgendes bemerken. Nimmt man als Maß für die Autoxydation die Verfärbung in alkalischer Lösung, so kann man

[1] Berl. Ber., XXI, 606 (1888).

[2] Berl. Ber., XXXV, 2954 (1902).

behaupten, daß die beiden nunmehr bekannten Dimethyläther nicht autoxydabel sind, da ihre alkalischen Lösungen auch nach einigen Tagen keine merkliche Verfärbung zeigen. Mit Oxydationsmitteln unterscheiden sich bekanntlich die beiden Diäther in der Art, daß der Hofmann'sche $(\overset{1}{O}CH_3 . \overset{2}{O}H . \overset{3}{O}CH_3)$ Coerulignon liefert, während der von uns dargestellte $(\overset{1}{O}CH_3 . \overset{2}{O}CH_3 . \overset{3}{O}H)$ kein ähnliches Produkt beobachten läßt.

Der Monoäther von der Stellung 1 der OCH_3-Gruppe löst sich in Alkali mit gelber bis braungelber Färbung und die Lösung verfärbt sich momentan. Der andere Monomethyläther $(\overset{1}{O}H . \overset{2}{O}CH_3 . \overset{3}{O}H)$ löst sich mit violetter Farbe in Alkali. Die Farbe verschwindet nach einigen Minuten und macht einer reingelben Nuance Platz, welche dann ziemlich resistent ist. In konzentrierter Lösung war aber immerhin nach Tagen eine Verfärbung wahrnehmbar. Mit Eisenchlorid reagieren, wie bereits bemerkt, beide Monoäther, ob in gleichem Sinne bleibt vorläufig unentschieden. Für die Autoxydation scheint also jedenfalls die Anwesenheit der beiden freien Hydroxylgruppen 1 und 2 notwendig.

Durch die nunmehr in der Richtung der Alkylierung des Pyrogallols und dessen Carbonsäuren abgeschlossene Untersuchung hat es sich gezeigt, daß in allen Fällen die Metastellung zur Carboxylgruppe sich gerade so leicht alkylieren läßt, wie der paraständige Hydroxylrest und daß auch keine sterische Behinderung durch zwei orthoständige Hydroxylgruppen nachweisbar ist. Die zum Carboxyl orthoständige Hydroxylgruppe läßt sich hingegen nur außerordentlich viel schwieriger alkylieren.

Weiterhin konnten wir alle theoretisch möglichen Methyläther des Pyrogallols darstellen und wir hoffen, daß sich noch manches interessante Resultat beim Studium der Oxydationsvorgänge wird erlangen lassen.

Partielle Methylierung des Pyrogallols.

50 *g* Pyrogallol wurden mit 18 *g* Kali und 80 *g* Jodmethyl in alkoholischer Lösung durch 10 Stunden gekocht. Der Alkohol wurde abdestilliert, das Reaktionsprodukt in Wasser

gelöst, etwas angesäuert und dann mit Äther so gut als es geht erschöpft. Der ätherische Extrakt, mit schwefliger Säure und dann mit Wasser gewaschen, hinterläßt nach dem Abdestillieren ein dickes Liquidum, welches bei 100° im Vakuum getrocknet und dann einer fraktionierten Destillation unterworfen wird. Bei den ersten Destillationen wurden die höchst siedenden Fraktionen sehr rasch fest und als unverändertes Pyrogallol erkannt. Auf diesem Wege konnte das Pyrogallol bis auf sehr geringe Mengen entfernt werden. Die niederer siedenden Partien erwiesen sich als Gemische der beiden Monoäther und der Diäther. Zum Behufe der Trennung wurden dieselben in üblicher Weise acetyliert. Die Acetylderivate der Diäther sind ölig, während die acetylierten Monoäther kristallinisch erstarren. Durch Absaugen und Nachwaschen mit Wasser konnte das kristallinische Gemisch beider Diacetylmonomethylderivate gewonnen werden. Letztere lassen sich dann sehr leicht durch Umkristallisieren aus Alkohol voneinander trennen und genau charakterisieren. Die Differenz in Bezug auf die Löslichkeit in Alkohol ist so groß, daß diese Trennung nahezu quantitativ ausgeführt werden konnte.

Der in Alkohol schwer lösliche Anteil zeigte einen Schmelzpunkt 91 bis 93° C. (unkorr.) und erwies sich als identisch mit dem von uns bereits beschriebenen

Pyrogalloldiacetylmonomethyläther

$$C_6H_3.O\overset{1}{C}H_3.O\overset{2}{C}_2H_3O.O\overset{3}{C}_2H_3O.$$

Wir haben diese Verbindung aus Alkohol auch in meßbaren Kristallen erhalten und Herr Hofrat v. Lang hatte die Güte, die Bestimmung derselben zu übernehmen, wofür wir ihm unseren besten Dank abstatten. Er teilt uns folgendes mit:

Kristallsystem: Triklinisch

$$a:b:c = 0\cdot7546:1:0\cdot7349$$
$$bc = 102°\ 14'$$
$$ca = 99\ \ 52$$
$$ab = 116\ \ 35$$

Beobachtete Formen: 100, 010, 001, $1\bar{1}0$, $0\bar{1}1$.

	Berechnet	Gemessen
010.100 =		*59° 50′
$100.1\bar{1}0$		*46 48
$1\bar{1}0.0\bar{1}0$	73° 22′	
010.001	70 54	70 56
$001.0\bar{1}1$		*46 9
$0\bar{1}1.0\bar{1}0$	62 57	62 30
100 001		*72 18
$100.0\bar{1}1$	95 32	96 18
$001.1\bar{1}0$		*86 30
$0\bar{1}1.1\bar{1}0$	73 59	73 15

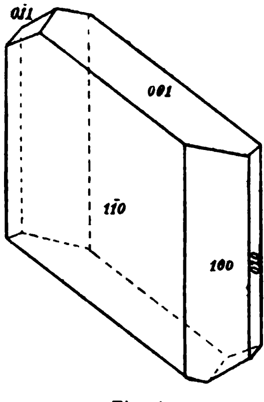


Fig. 1.

Die Kristalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Fläche $1\bar{1}0$ und bestehen meist aus zwei Individuen in Zwillingsstellung: Zwillingsachse senkrecht zur Fläche 010.

Auf Fläche $1\bar{1}0$ ist eine optische Achse zu sehen.

Der Schmelzpunkt der schön ausgebildeten Kristalle lag bei 90 bis 93° C. (unkorr.) und der Mischschmelzpunkt mit dem Präparate aus der Monoäthersäure wurde bei 91 bis 93° C. (unkorr.) beobachtet. Dieses Acetylprodukt wurde auf dem Wasserbade mit einer Schwefelsäure von dem Verhältnisse 1 H_2SO_4 : 4 H_2O verseift. Das Reaktionsprodukt, mit Äther[1] erschöpft, gibt an denselben einen Körper ab, der bei 163 bis 164° C. (unkorr.) bei 48 *mm* Druck siedet, wobei das Destillat nach einiger Zeit erstarrt. Diese kristallinisch erstarrte Masse, auf eine Tonplatte aufgestrichen und getrocknet, zeigte den Schmelzpunkt von 38 bis 41° C. (unkorr.). Bei unserem aus der Monoäthersäure dargestellten Präparat hatten wir 37 bis 40° C. beobachtet.

[1] Der hiezu verwendete Äther muß vorher gereinigt und frisch destilliert werden. Nicht reiner Äther bewirkt Braunfärbung, so daß das Reaktionsprodukt einen dunklen, schmierigen Rückstand bei der Destillation zurückläßt.

Die letzten Laugen der alkoholischen Lösung der Acetylderivate enthalten einen wesentlich tiefer schmelzenden Körper und durch wiederholtes Umkristallisieren konnten wir den Schmelzpunkt konstant bei 51 bis 54° C. (unkorr.) bestimmen. Auch hier hat Herr Hofrat v. Lang die Messung der aus Alkohol gewonnenen, schön ausgebildeten Kristalle gütigst übernommen. Er teilt uns hierüber folgendes mit:

Kristallsystem monoklinisch

$$a:b:c = 1 \cdot 0156:1:2 \cdot 1296$$
$$ac = 100^\circ\ 48 \cdot 5'$$

Beobachtete Formen: 001, 110, 011, 111, 111.

	Gemessen		Beobachtet	
$110.1\bar{1}0$ =			*89°	18′
001.111 =			*64	40
111.110	17°	42′		
$110.11\bar{1}$	19	11	19	9
$11\bar{1}.00\bar{1}$	78	27	78	28
001.110			*82	22
001.011	64	27	64	26
$011.01\bar{1}$	51	6		
110.011	46	15		
$110.01\bar{1}$	54	48	54	44
$110.1\bar{1}1$	86	43	86	58
011.111	40	16	40	14
$111.1\bar{1}\bar{1}$	92	52		
$1\bar{1}\bar{1}.0\bar{1}\bar{1}$	46	52		
$111.1\bar{1}1$	88	2		
$11\bar{1}.1\bar{1}\bar{1}$	79	44		

Die Kristalle haben durch das Vorherrschen der Fläche 001 einen tafelförmigen Habitus; auf dieser Fläche ist eine optische Achse zu sehen, die Ebene der optischen Achse fällt daher mit der Symmetrieebene zusammen.

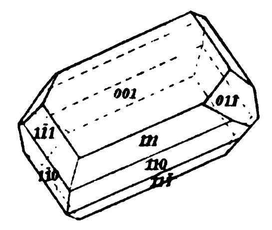


Fig. 2.

Wie die folgende Analyse im Zusammenhange mit dem Schmelzpunkte zeigt, liegt hier die isomere Verbindung

$$C_6H_3 . \overset{1}{O}C_2H_3O . \overset{2}{O}CH_3 . \overset{3}{O}C_2H_3O$$

vor.

0·2336 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten nach Zeisel 0·2421 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_3O)_2(OCH_3)$
CH_3O	13·68	13·83

Die Verseifung dieses Acetylderivates geschah genau so, wie oben bereits beschrieben. Das Verseifungsprodukt siedet bei 154 bis 155° C. (unkorr.) unter einem Druck von 24 *mm* und das Destillat zeigte, nach dem Erstarren auf eine Tonplatte gestrichen, den Schmelzpunkt von 76 bis 82° C. (unkorr.). Der Körper läßt sich aus Benzol umkristallisieren und zeigt dann den konstanten Schmelzpunkt bei 85 bis 87° C. (unkorr.)

0·2140 *g* vakuumtrockene Substanz gaben nach Zeisel 0·3622 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)_2OCH_3$
CH_3O	22·34	22·14

Die Ausbeute bei der Verseifung war in beiden Fällen zirka 80% der theoretisch geforderten.

Was aber die Ausbeute an den Acetylprodukten betrifft, so haben wir nach Abscheidung der Hauptmenge des Pyrogallols aus 100 *g* Pyrogallol 52 *g* öliges Alkylierungsprodukt erhalten. Dieses Öl acetyliert lieferte nach dem Absaugen der öligen Acetylderivate 44 *g* kristallinische Substanz. Aus dieser konnten 16 *g* reines Acetylprodukt vom Schmelzpunkt 90 bis 93° C., 15 *g* reines Produkt vom Schmelzpunkt 51 bis 54° C. und 6 *g* von dem Gemische beider Substanzen gewonnen werden. Der Rest geht auf unvermeidliche Verluste und ölige Acetylderivate.

Durch die Beobachtungen von Hofmann und uns ist es ermittelt worden, daß die beiden isomeren Dimethyläther ölige

Acetylverbindungen liefern und diese werden wohl auch in unserem Falle vorliegen. Da es nun aber nach dem oben Gesagten sehr wahrscheinlich ist, daß beide isomeren Dimethyläther entstehen und andrerseits eine Methode zur Trennung dieser Verbindungen bis jetzt nicht vorhanden ist, haben wir die Aufarbeitung dieser öligen Produkte unterlassen, um so mehr, als wir ja heute im Besitze bequemer Methoden zur Darstellung der reinen Diäther sind.

Die Diäther reichern sich bei der fraktionierten Destillation in der niederst siedenden Partie an und es ist infolgedessen immer von Vorteil, wenn diese Fraktion möglichst gut abgesondert wird, weil die öligen Acetylprodukte die Ausscheidung der kristallinischen zum mindesten verzögern. Je weniger Diäther in den mittleren, von den pyrogallolhaltigen hochsiedenden Anteilen getrennten Fraktionen vorhanden ist, desto leichter und quantitativ befriedigender gestaltet sich die Aufarbeitung der Diacetylmonomethylderivate.

Über die Zusammensetzung des Fettes aus den Früchten der Dipterocarpus-Arten

von

Dr. J. Klimont.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1904.)

Über das Fett aus den Früchten der *Dipterocarpus*-Arten[1], auch als Borneotalg bezeichnet, liegen nur dürftige Angaben vor. Nach Geitel liegt der Anfang des Schmelzprozesses bei 35 bis 36° C., das Ende bei 42° C.; die aus dem Fette abgeschiedenen Fettsäuren bestehen aus 66% Stearinsäure und 34% Ölsäure und erstarren bei 53·5 bis 54° C. Nach Heim besitzt Borneotalg einen Schmelzpunkt von 31° C., eine Hehner'sche Zahl von 95·3 bis 95·5 und eine Verseifungszahl von 191·2 bis 192·2. Die daraus gewonnenen Fettsäuren setzten sich aus 77% respektive 78·8% festen Fettsäuren und aus 16·7% respektive 11% Ölsäure zusammen.

Da ich durch gütige Vermittlung des k. k. österreichischen Handelsmuseums, für welche ich hiemit öffentlich Dank sage, eine Probe von Borneotalg zur Untersuchung erhielt, bin ich in der Lage, einen weiteren Beitrag zur Kenntnis dieses Fettes zu liefern.

Das mir überlieferte Fett ist von harter Konsistenz, zeigt eine gelbgrüne Farbe und schwachen, dumpfen Geruch. Es ergab bei der Prüfung auf die Konstanten folgende Werte:

Säurezahl (die zur Neutralisation von 1 *g* Fett erforderlichen Milligramm Kalihydrat): 15·8.

---

[1] Vergl. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. 4. Aufl., p. 758.

Verseifungszahl: 194·6.

Jodzahl: 30·1.

Schmelzpunkt: 34·5 bis 34·7° C.

Um einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, ob ein Fett Triglyzeride von ungesättigten Fettsäuren in erheblicher Menge enthält, gibt es ein einfaches Mittel: Man löst das Fett in Äther und Chloroform und kühlt die Lösung auf ungefähr 16° C. ab. Nachdem die festen Anteile des Fettes auskristallisiert sind, läßt man es noch einige Stunden bei dieser Temperatur stehen und saugt sodann die Lösung von den festen Anteilen ab. Hierauf verjagt man aus der Lösung den Äther vollständig und bestimmt im Rückstand die Jodzahl. Liegt diese nicht wesentlich höher (einige Einheiten) als im Ausgangsmaterial, so sind Triglyzeride ungesättigter Fettsäuren in erheblicher Menge nicht vorhanden.

Der auf diese Weise gewonnene Rückstand besaß die Jodzahl 31·3. Mithin nehmen die ungesättigten Fettsäuren nicht als selbständige Triglyzeride in erheblicher Menge an der Zusammensetzung des Borneotalgs teil.

Aus dem Rohfette wurden nun die freien Fettsäuren mittels kohlensauren Natrons entfernt und das neutrale Fett zunächst so oft aus Aceton umkristallisiert, bis eine weiße Kristallmasse gewonnen wurde. Nun wurde das Fettgemenge einer fraktionierten Kristallisation aus Aceton unterworfen. Die ersten Anteile ergaben ein Präparat, welches erst bei 63° C., nach wiederholtem Umkristallisieren bei 70° C. schmolz; da es Jod nicht addierte, so lag Tristearin vor. Höchst wahrscheinlich war Tristearin ursprünglich auch mit Tripalmitin gemengt, da aus den Mutterlaugen der Kristallisation Anteile erhalten wurden, welche bei einer Jodzahl von 10·2 bei 64° C. schmolzen. Die weitere Fraktionierung aus Aceton ergab ein Präparat, welches kristallisiert bei 38° C., nach der Verflüssigung bei 33° C. wieder schmolz, eine Verseifungszahl von 195·3 und eine Jodzahl von 29·7 ergab.

Bei weiterem Umkristallisieren aus Aceton änderte es den Schmelzpunkt nur wenig. Erst nach mehrmaligem Umkristallisieren aus einem Gemische Amylalkohol und Äther konnte die Substanz weiter zerlegt werden. Hiebei wurde derart vor-

gegangen, daß die Mutterlaugen der ausfallenden Kristallpartien vereinigt, die aus diesen herausfallenden Kristallpartien wieder umkristallisiert wurden, deren Mutterlaugen wieder vereinigt wurden u. s. w. Als höchstschmelzendes Produkt wurde schließlich ein Präparat erhalten, welches in nadeligen Drusen kristallisierte.

Schmelzpunkt der Kristalle 44° C.

Schmelzpunkt der geschmolzenen Substanz 37° C.

	Berechnet für Oledistearinsäureglyzerid $C_3H_5 \langle {C_{18}H_{33}O_2 \atop (C_{18}H_{35}O_2)_2}$	Gefunden
Verseifungszahl	189·4	188·4
Jodzahl	28·5	28·6

Elementaranalyse: 0·2435 *g* Substanz, 0·6865 *g* CO_2, 0·2655 *g* H_2O.

C	77·02	76·98
H	12·12	12·12
O	10·81	10·95

Die Zahlen stimmen somit auf ein Distearinsäureölsäureglyzerid.[1]

Tatsächlich konnte nach dem Verseifen des Glyzerides durch Abscheidung und wiederholte Kristallisation aus heißem Alkohol Stearinsäure vom Schmelzpunkte 71° C. gewonnen werden. Die weitere Kristallisation aus den Mutterlaugen ergab Produkte von durchaus schwankenden Verseifungszahlen, deren manche relativ hoch (213, 218) waren. Eine solche Fraktion, welche die Verseifungszahl 198 ergab, schien Anhaltspunkte dafür zu bieten, daß sich aus ihr ein einheitliches Produkt gewinnen lassen würde. Sie wurde wiederholt derart aus Amylalkohol und Äther kristallisiert, daß die ersten Kristallanschüsse sowie die Mutterlaugen verworfen wurden. Es glückte mir, aus dieser Fraktion ein Dipalmitinsäureölsäureglyzerid zu isolieren, wie die nachfolgenden Daten erweisen.

---

[1] Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie 1899, 91 bis 93.

	Berechnet für Dipalmitinsäureölsäureglyzerid $C_{13}H_5 \langle {(C_{18}H_{33}O_2 \atop (C_{16}H_{31}O_2)_2}$	Gefunden
Verseifungszahl	202·0	202·7
Jodzahl	30·4	30·2

Elementaranalyse: 0·2235 *g* Substanz, 0·2420 *g* H_2O, 0·6255 *g* CO_2.

C	76·44%	76·35%
H	12·02	12·08
O	11·54	11·62

Ich habe bereits aus dem Oleum stillingiae dieselbe Verbindung isoliert. Die Substanz ist wie alle bisher gefundenen gemischten Glyzeride dimorph. Die geschmolzenen Kristalle im Kapillarrohr aufgesaugt und wieder erstarren gelassen, zeigen den Schmelzpunkt 28 bis 29° C., die frisch kristallisierte Substanz schmilzt bei 33 bis 34° C.

Die Verseifungszahlen der übrigen Fraktionen (212, 218) erweisen deutlich, daß die beiden isolierten Produkte nicht die einzigen vorkommenden sind; es müssen Glyzeride von Fettsäuren mit noch niedrigerem Kohlenstoffgehalte, gepaart mit ungesättigten Fettsäuren, im Borneotalg vorhanden sein.

Eine Isolierung derselben ist mir nicht gelungen.

Auch die Untersuchung des Kakaofettes habe ich weiter verfolgt. Nebst dem von Fritzweiler[1] gefundenen Oleodistearin habe ich ein Dipalmitinsäureölsäureglyzerid darin aufgefunden. Allein bei diesem Fette liegen die Verhältnisse noch schwieriger, da gemischte Glyzeride, die sich im Schmelzpunkte nur um wenige Einheiten unterscheiden, ebenfalls beigemengt sind, so daß die einwandfreie Sicherstellung derselben als Individuen noch nicht ausgesprochen werden kann. Ich hoffe baldigst über diesen Gegenstand endgültig berichten zu können.

[1] Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte in Berlin, Bd. XVIII, Heft 3, 1902.

Weitere Untersuchungen über die Cinchonin-isobasen

von

Zd. H. Skraup, w. M., und **R. Zwerger.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 23. Juni 1904.)

Vor einiger Zeit hat der eine[1] von uns die Isomerieverhältnisse beim Cinchonin und bei den sogenannten Isobasen, d. i. dem *α-i-*, dem *β-i-*Cinchonin und dem Allocinchonin besprochen und gezeigt, daß verschiedene Erscheinungen auf sogenannte sterische Behinderungen zurückgeführt werden müssen, welche in diesem Falle strukturchemisch sehr schwierig und zum Teile besser durch stereochemische Vorstellungen erklärbar sind.

Am plausibelsten ließ sich strukturchemisch noch die Tatsache erklären, daß alle die vier genannten Alkaloide durch additionelle Aufnahme von einem Moleküle Jodwasserstoffsäure ein und dieselbe Hydrojodverbindung geben und diese durch Abspaltung von Jodwasserstoffsäure wieder alle die vier Basen nebeneinander liefert.

Hierüber geben, wie seinerzeit auseinandergesetzt worden ist, Formelbilder Aufschluß, die des leichteren Verständnisses halber hier nochmals angeführt werden.

---

[1] Monatshefte *24*, 311 (1903).

HO
[1] Lep.
H
CH=CH$_2$

I.

Cinchonin.

H
HO
Lep.
=C—CH$_3$
H$_2$

II.

H
H
CHJ—CH$_3$
HO
Lep.
H$_2$

Hydrojodcinchonin.

CH$_3$
CH
H
HO
Lep.
H$_2$

III.

H
CH$_3$
CH
H
HO
Lep.
H

IV.

Ob die aufgestellen Strukturformeln gerade nur für die erwähnten Reaktionen ausreichen oder auch sonst, ist natürlich von Wichtigkeit. Und solches könnte festgestellt werden, gelänge es z. B. isomere Jodwasserstoff-Additionsverbindungen darzustellen. Denn wenn diese etwa bei der Abspaltung von Jodwasserstoff wieder alle vier Basen oder auch nur eine jener liefern, welche aus dem schon bekannten Additionsprodukt nebeneinander entstehen, dann sind solche Übergänge mit den aufgestellten Formeln nicht zu erklären und diese entweder vom strukturellen Standpunkte unrichtig, oder aber die Übergänge strukturchemisch überhaupt nicht zu deuten.

Nach den Erfahrungen, die mit den Jodwasserstoff-Additionsverbindungen bisher gemacht worden sind, war wenig

---

[1] Lep. = $C_{10}H_8N$.

Aussicht vorhanden, solche isomere Verbindungen zu fassen. Dafür ist bei den Chlorwasserstoff-Additionsverbindungen eine solche Isomerie schon bekannt. Es hat nämlich O. Hesse[1] angegeben, daß bei energischer Einwirkung von Salzsäure auf *α-i*-Cinchonin neben dem Hydrochlorcinchonin eine zweite isomere Verbindung entsteht, welche Hesse Hydrochlor-*α*-Isocinchonin benannt hat. Er hat weiter angegeben, daß dieser Stoff mit Kalilauge zerlegt *α-i*-Cinchonin liefert.

Diese Tatsache steht im guten Einklange mit den vorher aufgestellten Formeln und wäre strukturchemisch leicht zu deuten, denn unter der Annahme, daß dem *α-i*-Cinchonin irgend eine der drei Formeln II, III und IV zukommt und bei Addition von Salzsäure das Chlor auch anderswohin treten kann, als in die *α*-Stellung der Seitenkette, kann die Wiederabspaltung der Salzsäure nicht mehr alle die vier in I bis IV formulierten Basen, sondern von diesen gerade nur jene wieder liefern, welche in das Additionsprodukt übergeführt worden ist.

Diese Angabe bedarf aber doch genauerer Feststellung. Zur Zeit, als Hesse seine Arbeit ausführte, hatte der Nachweis, ob neben dem *α-i*-Cinchonin bei der Abspaltung von Salzsäure auch noch andere Basen gebildet werden, keine besondere Bedeutung und es war daher auch nicht ausgeschlossen, daß neben *α-i*-Cinchonin tatsächlich untergeordnet andere Produkte entstehen.

Die Wiederholung der Versuche von Hesse zeigte, daß das von ihm beschriebene isomere Hydrochlor-*α-i*-Cinchonin ohne Schwierigkeit darzustellen ist und bis auf geringe Differenzen auch die beschriebenen Eigenschaften hat, daß aber, wie wir zu unserer Überraschung fanden, bei der Abspaltung von Salzsäure mit Ätzkali *α-i*-Cinchonin mit Sicherheit gar nicht nachzuweisen ist und statt diesem eine Base entsteht, die mit Cinchonin große Ähnlichkeit hat und vielleicht auch mit diesem identisch ist.

Falls diese Identität besteht, falls also *α-i*-Cinchonin auch im Wege der zweiten isomeren Chlorwasserstoff-Additionsverbindung in Cinchonin übergeht, lassen, wie vorher aus-

[1] Liebig's Ann., 276, 96.

einandergesetzt worden ist, die aufgestellten Formeln in Stich. Daß wir den Identitätsnachweis, der infolge experimenteller Schwierigkeit ungewöhnlich viel Material beansprucht hätte, nicht in aller Strenge gezogen haben, wurde durch eine zweite, gleichfalls recht unerwartete Beobachtung verursacht. Im Laufe der Untersuchung hatten sich nämlich Zweifel ergeben, ob dies Hydrochlor-α-Isocinchonin wirklich ein Derivat des α-*i*-Cinchonins ist und direkte Versuche haben diese Zweifel bestätigt.

Es entsteht nämlich auch und in annähernd derselben Menge, wenn man gewöhnliches Hydrochlorcinchonin unter Druck mit hochkonzentrierter Salzsäure erhitzt. Da bei der Einwirkung von Salzsäure auf α-*i*-Cinchonin das Hydrochlor-α-*i*-Cinchonin nur Nebenprodukt ist und überwiegend das gewöhnliche Hydrochlorcinchonin entsteht, ist es leicht möglich, daß die erstgenannte Hydrochlorverbindung gar nicht aus dem α-*i*-Cinchonin entsteht, sondern durch Umlagerung aus dem gewöhnlichen Hydrochlorcinchonin gebildet wird. Dann kann aus seinem Verhalten gegen Kalilauge aber auch kein Rückschluß auf das α-*i*-Cinchonin gezogen werden.

Nachdem dieses festgestellt war, war von analogen Versuchen mit den anderen Isobasen wenig zu erhoffen. Es sei nur bemerkt, daß diese, ebenso wie das α-*i*-Cinchonin bei gewöhnlichem Drucke mit Salzsäure erhitzt, außer dem gewöhnlichen Hydrochlorcinchonin keine zweite isomere Verbindung geben und sonst größtenteils unverändert bleiben.

Auch ein Versuch, bei gewöhnlichem Druck neben der schon bekannten Hydrobromverbindung eine isomere Verbindung darzustellen, mißlang.

Es wurde auch noch die Einwirkung von Chlor auf die drei Isobasen untersucht. Dabei zeigte sich, daß auch bei dieser Reaktion α- und β-*i*-Cinchonin zum Unterschiede vom Cinchonin nicht reagieren, das Allocinchonin aber ebenso wie das Cinchonin 1 Molekül Chlor additionell aufnimmt. Die dabei entstehende Verbindung ist mit dem Cinchonindichlorid nicht identisch. Diese Verschiedenheit läßt sich mit den früher aufgestellten Strukturformeln in Einklang bringen. Ob das aber theoretisch wirklich von Belang ist, ist eine andere Frage.

Experimenteller Teil.

Salzsäure und α-*i*-Cinchonin bei gewöhnlichem Drucke.

15 *g* α-*i*-Cinchonin wurden mit 150 *g* konzentrierter HCl durch 8 Stunden im Dampfbade erwärmt, dann eingedampft, bis sich das Gewicht nicht mehr wesentlich verminderte und der Rückstand mit demselben Volum Wasser angerührt. Nach mehrstündigem Stehen wurde abgesaugt und mit 50% Alkohol nachgewaschen.

Das Unlösliche wiegt 1·8 *g* und ist seinen Eigenschaften nach Hydrochlorcinchoninbichlorhydrat. Das Filtrat wurde nach Abdunsten des Waschalkohols mit Äther und Ammoniak zerlegt, wobei 0·5 *g* Base ungelöst blieb. Sie hatte den Schmelzpunkt 211 bis 213° und gab ein schwerlösliches Chlorhydrat, ist also Hydrochlorcinchoninbase. Die Base des Ätherextrakts (nach der Titration 12·8 *g*) wurde ins saure Jodhydrat verwandelt. Das einmal aus Wasser umkristallisierte Jodhydrat wog 20 *g*. Die in Freiheit gesetzte Base aus Äther kristallisiert, war chlorfrei und hatte den Schmelzpunkt 123°, ist also unverändertes α-*i*-Cinchonin. Aus der Mutterlauge des Jodhydrates ließ sich durch Eindampfen noch 3 *g* Jodhydrat von denselben Eigenschaften gewinnen. Schließlich wurde die Lauge neuerlich mit NH_3 und Äther zerlegt und gab wieder schwerlösliche Base von Schmelzpunkt 217°, deren Chlorhydrat gleichfalls schwerlöslich ist, die also wieder als gewöhnliches Hydrochlorcinchonin aufzufassen ist.

Bei gewöhnlichem Drucke bleibt α-*i*-Cinchonin, mit Salzsäure erwärmt, daher größtenteils unverändert und durch Addition entsteht in kleiner Menge nur das gewöhnliche Hydrochlorcinchonin.

Einwirkung unter erhöhtem Drucke.

Hiebei wurden die von Hesse angewendeten Bedingungen gewählt, jedoch nicht auf 140°, sondern nur auf 100° erhitzt. 95 *g* α-*i*-Cinchonin, in der zehnfachen Menge konzentrierter HCl gelöst, wurden mit Salzsäuregas bei 0° gesättigt und dann in Einschmelzröhren durch 12 Stunden auf 100° erwärmt.

Dann wurde eingedampft und als erste Kristallisation 73 *g* Trihydrochlorcinchonin erhalten. Die Mutterlauge davon wurde neuerlich eingedampft und diesmal 17 *g* schwerlösliches Chlorhydrat erhalten. Jetzt wurde das Filtrat mit Ammoniak versetzt, wobei die Base in festen Klumpen ausfiel. Diese wurden zerrieben und mit NH_3-haltigem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Filtrat gewaschen. Die Base gab mit Schwefelsäure neutralisiert ein schwierig lösliches Sulfat, dasselbe wurde aus 25% Alkohol umkristallisiert und wog dann 16 *g*. Dasselbe stellt unter dem Mikroskope lange schmale Prismen dar. Es ist leichter in Alkohol löslich als in Wasser. Besonders heißer Alkohol löst sehr leicht und kristallisiert das Sulfat dann reichlich, wenn das dreifache Volum heißen Wassers zugemischt wird.

Es gibt in der Kälte nach Ansäuern mit Salpetersäure mit $AgNO_3$ keinen Niederschlag, wohl aber reichlich nach dem Eindampfen zur Trockene. Es ist demnach das Sulfat einer chlorhaltigen Base vorhanden, die von Hydrochlorcinchonin sicher verschieden ist, da ihr Chlorhydrat in Wasser und Alkohol leicht löslich ist.

0·2837 *g* verloren bei 105° getrocknet 0·0239 *g* an Gewicht.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_{19}H_{23}N_2OCl)_2H_2SO_4+4H_2O)$	Gefunden
$4H_2O$	8·61	8·42

0·2586 *g* Trockensubstanz gaben, mit Kalk geglüht, 0·0966 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_{19}H_{23}N_2OCl)_2H_2SO_4$	Gefunden
2 Cl.........	9·33	9·24

Aus dem Sulfat wird durch Ammoniak die Base abgeschieden. Sie fällt fest aus und läßt sich am besten durch Zusatz von heißem Wasser zur alkoholischen Lösung umkristallisieren. Sie stellt unter dem Mikroskope Prismen dar.

Ihr Schmelzpunkt ist glatt bei 185 bis 186°, für Hydrochlor-*α-i*-Cinchonin ist von Hesse[1] 172° als Schmelzpunkt angegeben.

Die Mutterlaugen des Sulfates gaben noch eine geringe Menge einer zweiten Kristallisation, der überwiegende Anteil dunstete jedoch harzig ein. Er wurde durch Zusatz von Salzsäure und Jodkali in saures Jodhydrat verwandelt, das umkristallisiert 6 *g* wog und hellgelbe lange Prismen zeigte. Aus einem Teile wurde die Base abgeschieden, die bei 208 bis 210° schmolz, mit Salzsäure ein schwerlösliches Chlorhydrat gab und deshalb wieder gewöhnliches Hydrochlorcinchonin ist. Die Mutterlauge des Jodhydrates schied beim Zerlegen mit Ammoniak und Äther wieder Hydrochlorcinchonin ab, in den Äther ging eine Base über, die weder als solche in Form eines ihrer Salze kristallisieren wollte und auch nur wenig Chlor enthielt. Ihre weitere Untersuchung wurde unterlassen.

Spaltung des Hydrochlor-*α-i*-Cinchonins mit alkoholischem Kali.

6·25 *g* lufttrockenes Sulfat, entsprechend 5 *g* Hydrochlorbase, wurden in Alkohol heiß gelöst und mit der für 2 Moleküle berechneten Menge 10% alkoholischem Kali vermischt. Es schied sich neben Kaliumsulfat beim Erkalten auch ziemlich viel Base ab, die nach dem Absaugen durch Waschen mit heißem absoluten Alkohol dem Kaliumsulfat entzogen wurde. Das alkoholische Filtrat wurde im Wasserbade abdestilliert, wobei sich bald Base auszuscheiden begann. Nun wurden ohne Rücksicht darauf 90 cm^3 10% alkoholischer Kalilauge zugegeben und unter Rückfluß gekocht. Nachdem vorübergehend Lösung eingetreten war, begann die Abscheidung eines feinen, weißen Pulvers. Es wurde im ganzen 5 Stunden gekocht; dann heiß vom Unlöslichen filtriert und mit 30 cm^3 absolutem Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat wurde nun soweit als möglich abdestilliert und mit demselben Volum Wasser vermischt erkalten lassen. Hiebei fiel 2·5 *g* chlorfreie Base aus. Unter dem Mikroskop sind schlanke stumpfe Prismen wahrnehmbar. Die Roh-

[1] Ann. 276, 96 (1893).

kristallisation schmilzt bei 238 bis 240° und gibt ein kristallisierendes Chlorhydrat und Sulfat, von denen das erstere reichlicher ausfällt. Es wurde zunächst das Chlorhydrat dargestellt und dieses dreimal umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt der nach jeder Kristallisation wieder abgeschiedenen und aus Alkohol umkristallisierten Base nach zweimaligem Umkristallisieren auf 247 bis 248° stieg und dann aber nicht mehr.

Um festzustellen, ob etwa Cinchonin vorliegt, das durch eine schwer zu entfernende Beimengung im Schmelzpunkt gedrückt wird, wurde die Löslichkeit der Base in absolutem Alkohol bestimmt und zwar dreimal hintereinander derart, daß das Ungelöste der einen Bestimmung neuerlich für die folgende benützt wurde. Die Löslichkeit von allen drei Fraktionen blieb aber konstant nahezu gleich 1 : 80.

Es löste sich nämlich bei 20° in absolutem Alkohol:

I.	0·0697 *g* Substanz in	5·5896 *g* Alkohol:	Verhältnis 1 : 80·2.
II.	0·0734	5·8269	1 : 79·4.
III.	0·0835	6·7642	1 : 81·0.

Aus dem Reste der Basenanteile wurde das Sulfat dargestellt, das bedeutend leichter löslich ist, als das des Cinchonins. Auch kristallisiert es aus heißem Wasser in dünnen quadratischen Tafeln.

Das alkalische Filtrat, aus welchem die kristallisierte chlorfreie Base sich abgeschieden hatte, wurde samt Waschalkohol und Waschwasser zunächst mit 60, dann fünfmal mit je 30 cm^3 Äther extrahiert und die vereinigten Ätherauszüge mit Wasser von anhängendem Ätzkali befreit. Der Ätherrückstand mit Normalsalzsäure neutralisiert brauchte 6·2 cm^3. Hierauf wurde nochmals dasselbe Volum Salzsäure zugefügt und 2·5 *g* feingepulvertes Jodkali. Trotz Impfens mit α-*i*-Cinchonindijodhydrat wurde nur eine äußerst spärliche Kristallisation erhalten, während der überwiegende Anteil ölig blieb und allen Kristallisationsversuchen hartnäckig Widerstand leistete; demnach ist α-*i*-Cinchonin in nachweisbaren Quantitäten nicht gebildet worden. Ebenso liegt β-*i*-Cinchonin nicht vor, da das neutrale Chlorhydrat gleichfalls nicht kristallisiert. Auch das neutrale Jodhydrat war ölig.

Trihydrochlorcinchonin beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre.

Es wurden 40 *g* Trihydrochlorcinchonin in Anteilen zu je 5 *g* mit je 50 cm^3 konzentrierter Salzsäure übergossen und dann bei 0° mit Salzsäuregas gesättigt, wobei vollständige Lösung eintrat. Dann wurde zugeschmolzen und die Röhre durch 12 Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde dann rasch eingedunstet und als das Gewicht nicht wesentlich mehr abnahm, mit demselben Volum Wasser vermischt. Nach längerem Stehen wurde abgesaugt und 33 *g* Trihydrochlorcinchonin als erste Kristallisation zurückgewonnen. Das Filtrat wurde neuerlich eingedunstet und dann mit soviel Alkohol vermischt, daß dieser etwa 50% wurde, wobei wieder 0·6 *g* ungelöst bleiben, die gleichfalls Trihydrochlorcinchonin vom Schmelzpunkt 254 bis 256° sind. Nach Abdunsten des Alkohols wurde mit Ammoniak und Äther zersetzt. Ein Teil der Base löste sich in Äther schwierig, schmolz bei 187 bis 188° und gab ein schwerlösliches Sulfat, das äußerlich dem aus *α*-*i*-Cinchonin erhaltenen glich und auch bei der Analyse übereinstimmende Zahlen gab.

I. 0·2257 *g* Substanz gibt nach Glühen mit Kalk 0·0962 *g* AgCl
II. 0·1488 *g* Substanz gibt 0·3755 *g* CO_2 und 0·0968 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{23}N_2OCl$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	68·95	68·83	—
H	7·01	7·28	—
Cl	10·72	—	10·54

Der in Äther lösliche Teil mit Schwefelsäure neutralisiert, gibt gleichfalls ein kristallisierendes Sulfat, aus welchem die chlorhaltige Base vom Schmelzpunkte 185 bis 186° abgeschieden wurde. Als die Sulfatmutterlaugen nicht mehr kristallisierten, wurden sie mit Ammoniak zerlegt, worauf sich wieder Hydrochlorcinchonin vom Schmelzpunkt 211 bis 213° abschied.

Einwirkung von Salzsäure auf β-*i*-Cinchonin.

Es wurden 20 *g* Base mit dem zehnfachen Volum konzentrierter Salzsäure durch 12 Stunden am Dampfbade erwärmt, dann stark konzentriert. Es schieden sich 0·7 *g* gewöhnliches Trihydrochlorcinchonin aus. Es wurde nochmals stark eingedampft, mit Alkohol angerührt und in Äther eingegossen. Hiebei fielen 20 *g* eines Chlorhydrates aus, das in Wasser gelöst, mit Ammoniak zersetzt und mit Äther behandelt, wieder 2 *g* Hydrochlorcinchonin gab. Die in Äther leicht lösliche Base blieb beim Verdampfen als Sirup zurück und lieferte ein schwer lösliches Nitrat, welches das Nitrat von unverändertem β-*i*-Cinchonin ist, denn es ließ sich auch nach wiederholtem Eindampfen mit H_2NO_3 und $AgNO_3$ kein Chlor nachweisen und die daraus abgeschiedene Base, die aus trockenem Äther kristallisiert erhalten wurde, schmolz glatt bei 126°. Aus den Mutterlaugen des kristallisierenden Nitrates schied sich beim Eindampfen ein Öl ab, das keine Neigung zur Kristallisation zeigte. Es wurden deshalb neuerlich mit NH_3 und Äther die Basen abgeschieden, wobei sich wieder Hydrochlorcinchonin abschied. Die ätherische Mutterlauge mit Ätzkali getrocknet, kristallisierte in keiner Weise. Sie war so gut wie chlorfrei.

Allocinchonin und Salzsäure.

Es wurde wie beim β-*i*-Cinchonin verfahren, aber 24 Stunden im Dampfbade erwärmt. Auch hier konnten kleine Mengen von Hydrochlorcinchonin, nicht aber eine isomere Hydrochlorverbindung nachgewiesen werden.

α-*i*-Cinchonin und Bromwasserstoffsäure.

10 *g* α-*i*-Cinchoninbase wurden mit 50 *g* konstant siedender und ebensoviel bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure versetzt und solange am Dampfbade erwärmt, bis Kristallisation begann, was nach 1 Stunde der Fall war. Nun wurde mit 100 cm^3 Wasser verdünnt und vollständig erkalten lassen. Es schieden sich 6 *g* kristallisierter Verbindung ab, die bei 265 bis 266° schmolz. Die daraus durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base zeigte 187 bis 188° als Schmelzpunkt, welcher von dem

des Hydrobromcinchonins kaum abweicht. Im Filtrat war nur *α-i*-Cinchonin nachzuweisen.

Einwirkung von Chlor auf die Cinchoninbasen.

Zur Orientierung wurden zunächst je 10 *g* Cinchonin in 10 cm^3 konzentrierter Salzsäure gelöst, einmal unter Eiskühlung, das andere Mal bei Wasserbadtemperatur mit Chlor gesättigt. Hiebei zeigte sich, daß nur in der Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes ein Unterschied wahrnehmbar ist, in den Reaktionsprodukten jedoch keine Verschiedenheit besteht. Während bei Wasserbadtemperatur sofort die Abscheidung eines weißen Niederschlages begann, dauerte es in der Kälte geraume Zeit, ehe überhaupt eine Veränderung eintrat. Schließlich (nach zweistündigem Einleiten) betrug aber in beiden Fällen die Kristallisation je 8 *g*. Sie wurden aus der vierfachen Menge heißen Wassers umkristallisiert, wobei 4·5 *g* ausfielen. Aus den umkristallisierten Salzen wurden die Basen mit Ammoniak abgeschieden und aus Alkoholchloroformmischung umkristallisiert. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurden die Basen gleichzeitig im Schwefelsäurebade langsam erhitzt, wobei beide bei 212° zu sintern begannen; bei 215° wurde Beginn des Schmelzens beobachtet und bei 217° waren beide gleichzeitig vollständig flüssig.

Koenigs[1] hat die Base unter Abkühlung dargestellt, während Laurent[2] dieselbe dadurch erhielt, daß er in eine warme Lösung des sauren salzsauren Cinchonins das Chlor einleitete; ferner gibt Koenigs an, daß der Schmelzpunkt verschieden gefunden wird, je nach der Dauer des Erhitzens, und zwar zwischen 202 und 230°. Wir haben sowohl das kalt wie das warm bereitete Cinchonin im Schmelzpunktsapparat langsam erhitzt und auch die Substanz erst in das auf 200° vorgewärmte Bad hineingebracht; während bei langsamem Erhitzen zwischen dem Verhalten der kalt oder warm bereiteten Produkte ein Unterschied überhaupt nicht zu bemerken war und das Schmelzen, wie oben beschrieben,

[1] Berl. Ber., *25*, 1543.

[2] Jahresber. 1847/48, 618.

verlief, zeigte sich, wenn die Substanzen in das heiße Bad gebracht wurden, insofern eine Abweichung, als das Schmelzen innerhalb eines geringen Temperaturintervalls vor sich ging, aber nicht ganz gleich hoch. Das warm bereitete Präparat schmolz bei 214 bis 215°, das kalt bereitete bei 217 bis 218°.

Allocinchonin wird in salzsaurer Lösung von Chlor ebenso wie Cinchonin in eine additionelle Verbindung übergeführt.

Als 6 *g* Allocinchonin in 10 cm^3 konzentrierter Salzsäure gelöst, 2 Stunden am Wasserbade mit Chlor behandelt wurden, war nur eine spärliche Kristallisation ausgefallen (0·5 *g*). Das Filtrat von dieser wurde mit Ammoniak gefällt. Die ausgeschiedene Base, 8 *g*, gibt in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Silbernitratlösung vermischt, nur eine leichte Trübung, mit Kalk geglüht aber sehr deutliche Chlorreaktion. Das Reaktionsprodukt kristallisierte aus Alkohol nur zum Teil aus. Der Rest blieb harzig.

Die kristallisierte Base zeigte den Schmelzpunkt 195 bis 198°, nach einmaligem Umkristallisieren stieg dieser auf 205 bis 206°.

0·1384 *g*, bei 100° getrocknet, gaben 0·1176 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}ON_2Cl_2$	Gefunden
Cl............	19·42	21·01

Der Schmelzpunkt liegt dem des Cinchonindichlorids so nahe, daß Identität nicht ausgeschlossen war. Während aber das Chlorhydrat und das Nitrat des Cinchonindichlorids aus Wasser sehr leicht und schön kristallisieren, gelang es bei dem Allocinchonindichlorid nicht, die beiden Salze derart zum Kristallisieren zu bringen. Es ist demnach verschieden vom Cinchonindichlorid.

Bei einer zweiten Darstellung mit mehr Material fiel beim Einleiten von Chlor etwas Trihydrochlorcinchonin aus. Die Mutterlauge gab mit Alkohol vermischt eine reichliche Fällung von Kristallen, welche das in Alkohol schwerlösliche saure

Chlorhydrat des Allocinchoninchlorids sind, und aus dem alkoholischen Filtrat konnten durch Eindampfen und Vermischen mit Alkohol weitere Mengen erhalten werden. Die durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigten Kristalle schmelzen unter sehr starker Zersetzung bei 228 und 230° und geben mit Ammoniak zersetzt das Allocinchoninchlorid vom Schmelzpunkte 205°. Auch das derart erhaltene Bichlorhydrat kristallisierte aus Wasser nicht.

α- und *β*-*i*-Cinchonin addieren Chlor auch in der Wärme nicht. Nach zweistündigem Einleiten bei Wasserbadwärme trat keinerlei Abscheidung ein und die mit NH_3 abgeschiedenen Basen erwiesen sich vollständig chlorfrei. Durch Überführung in das saure Jodhydrat beziehlich das neutrale Chlorhydrat wurden *α*-*i*- beziehlich *β*-*i*-Cinchonin fast vollständig wiedergewonnen.

Über die Einwirkung von Säureamiden auf Aldehyde

von

Albert Reich.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrats Prof. Dr. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1904.)

Über die Einwirkung von Säureamiden auf Aldehyde liegen bereits mehrere Arbeiten vor. Dieselben zeigen, daß die Einwirkung auf drei Arten verlaufen kann:

$$\text{I. } R.CH\,O + \begin{matrix} H\,NH.CO.R \\ H\,NH.CO.R \end{matrix} = R.CH\langle\begin{matrix} NH.CO.R \\ NH.CO.R \end{matrix} + H_2O$$

$$\text{II. } R.CHO + HNH.CO.R = R.CH\langle\begin{matrix} OH \\ NH.CO.R \end{matrix}$$

$$\text{III. } R.CH\,O + H_2\,N.CO.R = R.CH{:}N.CO.R + H_2O$$

Diese Reaktionen wurden sowohl mit nichtsubstituierten als auch mit substituierten Aldehyden ausgeführt. Bei nichtsubstituierten Aldehyden verlief die Reaktion ausnahmslos nach der Gleichung I. Durch Erhitzen von Acetamid mit Acetaldehyd in zugeschmolzenen Röhren erhielt Tawildarow (Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, Berlin, V, 477) Acetaldehyddiacetamid:

$$CH_3.CH\langle\begin{matrix} NH.CO.CH_3 \\ NH.CO.CH_3. \end{matrix}$$

Bei mehrstündigem Stehen einer wässerigen Lösung Formaldehyd mit Acetamid und einigen Tropfen HCl entsteht Methylendiacetamid.

$$CH_2\langle{NH.CO.CH_3 \atop NH.CO.CH_3}$$ (Pulvermacher, B. XXV, 310).

Auch Benzaldehyd verbindet sich mit Säureamiden unter Wasseraustritt nach Gleichung I. (K. Bülow, B. XXVI, *2*, 1974.)

Durch Einwirkung von HCl auf eine alkoholische Lösung von Benzamid und Formaldehyd erhält man Methylendibenzamid: $CH_2\langle{NH.CO.C_6H_5. \atop NH.CO.C_6H_5.}$ (Pulvermacher, H. Thiesing, B. XXV, *1*, 309.) Körper derselben Konstitution entstehen auch aus Aldehyden und Nitrilen. E. Hepp und Spieß erhielten aus Aldehyden und Benzonitril (B. IX, 1424) und mit Benzylcyanid (B. X, 1649) Körper von der Konstitution:

$$RCH\langle{NH.CO.C_6H_5 \atop NH.CO.C_6H_5} \text{ und } RCH\langle{NH.CO.CH_2.C_6H_5 \atop NH.CO.CH_2.C_6H_5}.$$

Pulvermacher erhielt aus Quecksilberbenzamid und Trithioformaldehyd Methylendibenzamid nach der Reaktionsgleichung (B. XXV, 304):

$$(CH_2S)_3 + 3\,(C_6H_5.CO.NH)_2\,Hg =$$
$$= 3\,HgS + 3\,CH_2\langle{NH.CO.C_6H_5 \atop NH.CO.C_6H_5}.$$

Substituierte Aldehyde reagieren nach den Gleichungen I und II. R. Schiff und G. Tanissari erhielten beim Erhitzen von einem Molekül Acetamid mit einem Molekül Butyrchloral den Körper

$$C_3H_4Cl_3.CH\langle{OH \atop NH.CO.CH_3}.$$ (B. X, 1783).

Außerdem wurden noch folgende Körper durch Kondensation von substituierten Aldehyden mit Säureamiden oder mit Nitrilen dargestellt:

Trichloräthylidendiacetamid $CCl_3CH\langle{NH.CO.CH_3 \atop NH.CO.CH_3}$

(Hübner, Z. 1871, 712 und B. VI, 109; Hepp, B. X, 1651).

Chloraldichloracetamid $CCl_3CH\langle{OH \atop NH.CO.CH.Cl_2}$

(Schiff, Speziale J. 1879, 552).

Bromalacetamid $CBr_3CH\langle{OH \atop NH.C_2H_3O}$

(Schiff, Tanissari, B. X, 1786), Chloradibromaldehydacetamid (Jacobsen, Neumeister, B. XV, 601), Butyrchloralacetamid (Pinner, A. 179, 40), Chloralformamid, Chloraldiformamid (Béhal, Choay, A. ch. [6], 27, 321), Chloralbenzamid, Chloralacetamid, Chloralharnstoff (A. 157, 245).

Körper nach Gleichung III wurden nicht durch direkte Kondensation erhalten, sondern nur durch Wasserentziehung von Verbindungen der Formel:

$$R.CH\langle{OH \atop NH.COR'}.$$

Auf diese Weise wurden durch Wasserentziehung mittels Essigsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid folgende Körper erhalten:

$CCl_3.CH:NCOH$ $\quad$ $CCl_3.CH:NCO.C_2H_5$

$CCl_3.CH:NCO.CH_3$ $\quad$ $CCl_3.CH:NCOO.C_2H_5$

(Moscheles, B. XXIV, 1803).

Im Hinblick auf diese Kondensationen unternahm ich es auf Anregung des Herrn Hofrates Prof. Dr. Ad. Lieben, die Einwirkung von Isobutyraldehyd auf Formamid und die Einwirkung von Propionaldehyd auf Acetamid zu studieren.

I. Einwirkung von Isobutyraldehyd auf Formamid.

6 *g* Isobutyraldehyd wurden mit 7·6 *g* Formamid (im Äquivalentverhältnis von 1:2) in einem Kölbchen mit Rück-

flußkühler im Kohlensäurestrom 2 Stunden lang am Wasserbad erhitzt. Es war keine Einwirkung nachzuweisen.

Hierauf wurden die beiden Körper im selben Mengenverhältnis im geschlossenen Rohr (mit Kohlensäure gefüllt) 3 Stunden auf 150° erhitzt. Der Inhalt war nachher etwas gelblich verfärbt und beim Öffnen der Röhre zeigte sich ein geringer Überdruck und Geruch nach Ammoniakgas. (Teilweise Zersetzung des Formamid.) Eine Veränderung des Volumens war in der Röhre nicht zu bemerken. Der Inhalt wurde hierauf der Destillation unterworfen, wobei zuerst Isobutyraldehyd überging. Die Destillation wurde dann im Vakuum fortgesetzt. Bei 25 *mm* Druck und bei einer Temperatur von 114 bis 115° ging die Hauptmenge über, welche hierauf mit Formamid identifiziert wurde.

Nun wurde Pyridin als Kondensationsmittel versucht. Es wurden 6 *g* Isobutyraldehyd, 7·6 *g* Formamid und 8 *g* Pyridin im geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Das Volumen des gelblich verfärbten, etwas grün schillernden Inhalts hatte sich etwas verringert; auch war eine geringe Menge von durchsichtigen Kristallnadeln abgeschieden. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich geringer Überdruck und Geruch nach Ammoniakgas. Der Inhalt wurde hierauf der Vakuumdestillation unterworfen. Zuerst ging Aldehyd über, dann Pyridin und zwischen 113 bis 114° Formamid. Der Druck schwankte zwischen 22 bis 25 *mm*. Der Rückstand hatte sich braun gefärbt und wurde fest, ohne daß noch etwas überdestillierte. Bei 150° wurde die Destillation unterbrochen. Der Rückstand wurde auf eine Tonplatte gestrichen und mit etwas Alkohol gewaschen, worauf er sich entfärbte. Um eine einheitliche Substanz zu erhalten, wurde dieselbe aus einem Gemisch von Alkohol und Äther fraktioniert kristallisiert. Es wurden 3 Fraktionen erhalten, welche alle den Schmelzpunkt von 172° hatten. Die Kristalle waren nadelförmig, farb- und geruchlos und zeigten sich in Äther leicht, in Alkohol weniger und in Wasser schwer löslich. Die Ausbeute war ziemlich schlecht. Aus 60 *g* Isobutyraldehyd und der entsprechenden Menge Formamid erhielt ich insgesamt nur zirka 5 *g* reine Substanz. Den Siedepunkt der Substanz konnte ich nicht bestimmen, da sich die-

selbe beim Destillationsversuch sowohl bei gewöhnlichem als auch bei vermindertem Druck zersetzte. Mit der Substanz wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

I. 0·2054 *g* Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0·1550 *g* H_2O (= 0·0149 *g* H) und 0·3763 *g* CO_2 (= 0·1026 *g* C).

II. 0·1902 *g* Substanz gaben 0·1442 *g* H_2O (= 0·0160 *g* H) und 0·3476 *g* CO_2 (= 0·0948 *g* C).

III. 0·1866 *g* Substanz gaben 0·1406 *g* H_2O (= 0·0156 *g* H) und 0·3423 *g* CO_2 (= 0·0933 *g* C).

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach Kjehldahl ausgeführt; das entweichende Ammoniakgas wurde in 10 cm^3 HCl mit dem Gehalt 0·0213 *g* HCl im cm^3 (entsprechend 0·008202 *g* Stickstoff) aufgefangen. Zum Titrieren wurde eine Kalilauge mit dem Gehalt 0·01041 *g* KOH im cm^3 (entsprechend 0·00260 *g* Stickstoff) verwendet:

I. Substanz = 0·1253 *g*, gebraucht 22·3 cm^3 KOH; Stickstoff = 0·0240 *g* = 19·18%.

II. Substanz = 0·1785 *g*, gebraucht 18·3 cm^3 KOH; Stickstoff = 0·0344 *g* = 19·29%.

III. Substanz = 0·2053 *g*, gebraucht 16·3 cm^3 KOH; Stickstoff = 0·0396 *g* = 19·31%.

Es wurden also in 100 Teilen Substanz gefunden (Sauerstoff durch Differenz bestimmt):

	I	II	III	Berechnet auf C_3H_6ON
C	49·90	49·89	49·93	49·94
H	8·39	8·40	8·38	8·39
O	22·53	22·42	22·38	22·19
N	19·18	19·29	19·31	19·48

Daraus ergibt sich im Mittel für

C = 49·91%, H = 8·39%, O = 22·44%, N = 19·26%.

Die empirische Formel der Substanz ist daher $(C_3H_6ON)x$. Um nun den Koeffizienten x festzustellen, mußte das Molekulargewicht der Substanz bestimmt werden. Da sich nach verschiedenen Versuchen Phenol als das geeignetste Lösungsmittel ergab, wurde die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode nach Eykmann ausgeführt:

I. Substanz = 0·0858 *g*, Phenol = 6·34 *g*, Konstante des Phenols = 72, beobachtete Depression = 0·7°.

$$M = \frac{100 \times S \times K}{D \times L} = \frac{100 \times 0{\cdot}0858 \times 72}{0{\cdot}7 \times 6{\cdot}34} = 139$$

II. Substanz = 0·1015 *g*, Phenol = 6·34 *g*, beobachtete Depression = 0·85°.

$$M = \frac{100 \times S \times K}{D \times L} = \frac{100 \times 0{\cdot}1015 \times 72}{0{\cdot}85 \times 6{\cdot}34} = 136$$

Diesen Bestimmungen zufolge ist der Koeffizient $x = 2$ und wir müssen der Substanz die empirische Formel $C_6H_{12}O_2N_2$ zuschreiben.

Dieser Formel genügt die Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH{-}CH\,O + \begin{matrix} H\,HN.COH \\ H\,HN.COH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH{-}CH\!<\!\begin{matrix} NH.COH \\ NH.COH \end{matrix} + H_2O;$$

wie es auch die mit analogen Körpern bereits ausgeführten Reaktionen erwarten lassen.

Um die Konstitution der Substanz nachzuweisen, wurde zunächst eine Bromaddition versucht, welche ein negatives Resultat lieferte; ein Beweis der Abwesenheit doppelter Bindungen.

Ferner wurde eine Verseifung der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure vorgenommen.

1 *g* Substanz wurde mit 10 cm^3 Wasser und 1·5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure in einem Kölbchen mit Rückflußkühler eine halbe Stunde erhitzt. Nach einiger Zeit wurde deut-

licher Geruch nach Isobutyraldehyd bemerkt. Das Reaktionsprodukt reduzierte ammoniakalische Silberlösung. Durch Erhitzen mit KOH wurde Ammoniak nachgewiesen. Diese Reaktionen bestätigen die Konstitution des Körpers, wie sie sich aus der obgenannten Gleichung ergibt.

II. Einwirkung von Propionaldehyd auf Acetamid.

5·8 *g* Propionaldehyd wurden mit 12 *g* Acetamid im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt, wobei keine Reaktion eintrat. Die Kondensation wurde daher gleich mit Pyridin, welches sich auch früher als Kondensationsmittel bewährt hatte, unternommen. Es wurden also zirka 6 *g* Propionaldehyd mit 12 *g* Acetamid und zirka 9 *g* Pyridin im Rohr 8 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich geringer Überdruck, das Volumen hatte sich etwas verringert und der Inhalt war gelblich verfärbt. Die Reaktionsprodukte wurden nun der Destillation unterworfen, und zwar zunächst unter gewöhnlichem Druck, wobei zuerst etwas Aldehyd überging; zwischen 115 und 117° destillierte Pyridin über. Die Destillation wurde nun im Vakuum fortgesetzt. Unter dem Druck von 15 *mm* und zwischen 99 bis 101° ging Acetamid über. Es wurde noch bis zirka 135° erhitzt, wobei keine weiteren Fraktionen erhalten wurden. Da die Zersetzung des eventuell neugebildeten Körpers bei einer höheren Temperatur zu befürchten war, wurde die Destillation unterbrochen. Nach Abkühlung des Rückstandes auf Zimmertemperatur wurde derselbe fest. Die Substanz wurde nun bezüglich ihrer Einheitlichkeit geprüft. Zu diesem Zwecke wurde sie aus einem Gemisch von Alkohol und Äther fraktioniert kristallisiert. Es wurden drei Fraktionen erhalten; die erste Fraktion zeigte einen undeutlichen Schmelzpunkt von 134 bis 136°, die beiden anderen Fraktionen zeigten übereinstimmend einen Schmelzpunkt von 188°. Die erste Fraktion enthielt nämlich Acetamid, während die beiden anderen Fraktionen ein einheitliches reines Reaktionsprodukt darstellten. Aus 24 *g* Propionaldehyd und der entsprechenden Menge Acetamid erhielt ich zirka 7 *g* reine Substanz. Der Körper zeigte sich im Wasser schwer, in Alkohol,

Äther und geschmolzenem Phenol leicht, in Benzol unlöslich. Die Kristalle hatten die Form von kleinen, seidenglänzenden Nadeln, welche radial angeordnet waren. Der Siedepunkt konnte weder bei gewöhnlichem noch bei vermindertem Druck wegen vorheriger Zersetzung bestimmt werden.

Mit der Substanz wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

I. 0·2185 *g* Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0·1730 *g* H_2O (= 0·0192 *g* H) und 0·424 *g* CO_2 (= 0·1158 *g* C).

II. 0·1822 *g* Substanz gaben 0·1460 *g* H_2O (= 0·0162 *g* H) und 0·3544 *g* CO_2 (= 0·0966 *g* C).

III. 0·1616 *g* Substanz gaben 0·1297 *g* H_2O (= 0·0144 *g* H) und 0·3145 *g* CO_2 (= 0·0858 *g* C).

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach Kjeldahl ausgeführt; das entweichende Ammoniakgas wurde in 10 cm^3 HCl mit dem Gehalt 0·0213 *g* HCl im cm^3 (entsprechend 0·008202 *g* Stickstoff) aufgefangen. Zum Titrieren wurde eine Kalilauge mit dem Gehalt 0·01041 *g* KOH im cm^3 (entsprechend 0·00260 *g* Stickstoff) verwendet:

I. Substanz = 0·1380 *g*, gebraucht 22·4 cm^3 KOH, Stickstoff = 0·0238 *g* = 17·23%.

II. Substanz = 0·1875 *g*, gebraucht 18·9 cm^3 KOH, Stickstoff = 0·0329 *g* = 17·54%.

III. Substanz = 0·1900 *g*, gebraucht 18·7 cm^3 KOH, Stickstoff = 0·0344 *g* = 17·58%.

Es wurden also in 100 Teilen Substanz gefunden (Sauerstoff durch Differenz bestimmt):

	I	II	III	Berechnet auf $C_7H_{14}N_2O_2$
C	53·07	53·05	53·08	53·10
H	8·87	8·70	8·90	8·92
O	20·71	20·40	20·71	20·23
N	17·23	17·54	17·58	17·75

Diese Zahlen ergeben $(C_7H_{14}N_2O_2)\,x$ als empirische Formel der Substanz. Es mußte nun die Molekulargröße ermittelt werden, um den Koeffizienten x festzustellen. Da die Substanz in Phenol löslich war, wurde die Gefrierpunktserniedrigungsmethode nach Eykmann zur Molekulargewichtsbestimmung benützt.

I. Substanz $= 0 \cdot 0755\,g$, Phenol $= 7 \cdot 43\,g$, Konstante des Phenols $= 72$, beobachtete Depression $= 0 \cdot 5°$.

$$M = \frac{100 \times S \times K}{D \times L} = \frac{100 \times 0 \cdot 0755 \times 72}{0 \cdot 5 \times 7 \cdot 43} = 146.$$

II. Substanz $= 0 \cdot 1450\,g$, Phenol $= 7 \cdot 43\,g$, beobachtete Depression $= 0 \cdot 95°$.

$$M = \frac{100 \times S \times K}{D \times L} = \frac{100 \times 0 \cdot 1450 \times 72}{0 \cdot 95 \times 7 \cdot 43} = 148.$$

Diesen Bestimmungen gemäß ist der Koeffizient $x = 1$ und wir müssen der Substanz die Formel $C_7H_{14}O_2N_2$ zuerkennen.

Nach den mit analogen Körpern ausgeführten Reaktionen entspricht dieser Formel die Reaktionsgleichung:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH\,O + \begin{matrix} H\,HN.CO.CH_3 \\ H\,HN.CO.CH_3 \end{matrix} =$$

$$= CH_3.CH_2.CH\Big\langle\begin{matrix} NH.CO.CH_3 \\ NH.CO.CH_3 \end{matrix} = H_2O$$

Um die Konstitution des Körpers nachzuweisen, wurde zunächst versucht, ob derselbe Brom addiere. Der Versuch fiel negativ aus.

Nun wurde eine Verseifung der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure vorgenommen.

1 g Substanz wurde in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kölbchen mit 10 cm^3 Wasser und zirka $1 \cdot 5\,cm^3$ konzentrierter Schwefelsäure 25 Minuten erhitzt. Nach einiger Zeit entwickelte sich der deutliche Geruch nach Propionaldehyd. Der Inhalt des Kölbchens brachte mit ammoniakalischer Silbernitratlösung einen Silberspiegel hervor.

Durch Versetzen des aus der Verseifung resultierenden Produktes mit Alkohol und Schwefelsäure wurde Essigsäure am Geruch des Esters nachgewiesen. Kochen mit Kalilauge lieferte die Ammoniakprobe.

Diese Reaktionen bestätigen, daß der Körper die aus der obgenannten Gleichung resultierende Konstitution besitzt.

Ich komme hiemit einer angenehmen Pflicht nach, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Hofrat Prof. Dr. Ad. Lieben, für die mir bei der Ausführung dieser Arbeit freundlichst erteilten Ratschläge meinen innigsten Dank auszusprechen.

Über die Einwirkung von Acetamid auf Aldehyde und von Formamid auf Acetophenon

von

Max Reich.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1904.)

Über die Einwirkung von Acetamid auf Aldehyde.

Über die Einwirkung von Säureamiden auf Aldehyde liegen bereits mehrere Arbeiten vor. Die diese Kondensationen betreffende Literatur ist in einer von Albert Reich über dieses Thema ausgeführten Arbeit zusammengestellt. Im Hinblick auf diese Kondensationen unternahm ich es auf Anregung des Herrn Hofrates Prof. Dr. Lieben, die Einwirkung von Acetamid auf Isobutyraldehyd und auf Capronaldehyd zu untersuchen.

Kondensation von Isobutyraldehyd mit Acetamid.

8 *g* Isobutyraldehyd wurden mit 12 *g* Acetamid (im Verhältnis 1 Molekül Isobutyraldehyd zu 2 Molekülen Acetamid) im geschlossenen Rohr 9 Stunden auf 175° erhitzt. Im Rohr bildete sich kein Überdruck. Die etwas verfärbte Flüssigkeit wurde im Vakuum überdestilliert. Zuerst ging der Aldehyd über. Bei 15 *mm* Druck ging bei 99 bis 102° beinahe alles über und erstarrte nach kurzer Zeit. Die weiße Kristallmasse wurde auf dem Tonteller abgepreßt. Durch Schmelzpunktbestimmung wurde der Körper mit reinem Acetamid identifiziert, womit auch der Siedepunkt übereinstimmt.

Kondensation mittels Pyridin.

8 *g* Isobutyraldehyd wurden mit 12 *g* Acetamid und 6 *g* Pyridin als Kondensationsmittel im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden auf 180° erhitzt. Es bildete sich kein Überdruck. Der verfärbte, schwach grünlich schillernde Inhalt wurde im Vakuum destilliert. Nachdem etwas Aldehyd, Pyridin und Acetamid übergegangen war, erstarrte der Kolbeninhalt noch während des Erhitzens. Die Destillation wurde hierauf abgebrochen und die braune Masse auf einer Tonplatte aufgestrichen, wobei sie blendend weiß wurde. Um gewiß zu sein, daß die Substanz einheitlich sei, kristallisierte ich sie aus Alkohol (99·8 %) fraktioniert aus und machte von den einzelnen Fraktionen Schmelzpunktbestimmungen. Es ergab sich, daß alle drei Fraktionen miteinander identisch waren; der Körper beginnt bei 214° zu sublimieren und schmilzt bei 216° unter Zersetzung. Beim Erhitzen auf dem Porzellandeckel sublimiert er unzersetzt unter Bildung voluminöser Rauchwolken, die in der Luft sofort erstarren. Im Vakuum von 20 *mm* sublimiert er bei 111 bis 112°. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug etwa 25 %. des angewandten Aldehyds. Der Körper bildet farb- und geruchlose Nadeln, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heißem leichter, leicht löslich in Alkohol, Äther, Phenol, Bromoform, unlöslich in Benzol.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·2207 *g* Substanz gab mit CuO verbrannt 0·4491 *g* CO_2 und 0·1853 *g* H_2O.

0·2601 *g* Substanz gab mit CuO verbrannt 0·5322 *g* CO_2 und 0·2152 *g* H_2O.

0·1891 *g* Substanz gab mit CuO verbrannt 0·3850 *g* CO_2 und 0·1564 *g* H_2O.

Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab folgendes Resultat:

I. Substanz = 0·1918 *g*. Der entwickelte Ammoniak wurde in 7 cm^3 HCl (0·0213 *g* in 1 cm^3) geleitet; diese wurde mit 10·25 cm^3 KOH (0·01041) zurücktitriert: N = 0·03075 *g*. Dem entsprechen 16·03 % N.

II. Substanz = 0·2200 *g*, HCl (0·0213 = 7 *cm*³, KOH (0·01041) = 8·40 *cm*³, N = 0·03557 *g*. Dem entsprechen 16·17 % N.

III. Substanz = 0·2018 *g*, HCl (0·0213) = 7 *cm*³, KOH (0·01041) = 9·5 *cm*³, N = 0·03270 *g*. Dem entsprechen 16·20 % N.

Die Analyse ergab also folgendes Resultat:

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet auf C_4H_8NO
	I.	II.	III.	
C	55·5	55·79	55·5	55·74
H	9·41	9·28	9·27	9·38
N	16·03	16·17	16·20	16·3
O	19·06	18·76	19·03	18·58

Hieraus ergibt sich die empirische Formel $(C_4H_8NO)_n$.

Zur Ermittlung von *n* wurde eine Molekulargewichtsbestimmung gemacht. Als geeignetstes Lösungsmittel fand ich Phenol und wurde die Bestimmung mit dem Apparat nach Eikmann nach der Gefrierpunktsmethode gemacht.

I. Substanz = 0·1280 *g*, Phenol 7·29 *g*, Depression = 0·75°, Molekulargewicht = 169.

II. Substanz = 0·1092 *g*, Phenol = 7·29 *g*, Depression = 0·65°, Molekulargewicht 165. Nach der Formel $C_8H_{16}N_2O_2$ berechnet sich das Molekulargewicht zu 172·24.

Es sind also mit einem Molekül Isobutyraldehyd zwei Moleküle Acetamid unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in Verbindung getreten. Nach Analogie mit schon früher ausgeführten Reaktionen verläuft diese also folgendermaßen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH.CH\,O + \begin{matrix} H\;NH.CO.CH_3 \\ H\;NH.CO.CH_3 \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH.CH < \begin{matrix} NH.CO.CH_3 \\ NH.CO.CH_3 \end{matrix}$$

Wenn die Reaktion auf diese Weise verläuft, hat das Produkt keine doppelte Kohlenstoffbindung, darf also nicht Brom addieren; ferner ist zu erwarten, daß beim Erwärmen

mit verdünnter Schwefelsäure der Aldehyd wieder zurückgebildet wird.

Bromaddition.

Ein Versuch, ob die Verbindung Brom addiert, ergab ein negatives Resultat.

Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure.

1 *g* Substanz wurde mit 10 cm^3 Wasser und $1^1/_2$ cm^3 konzentrierter Schwefelsäure am Rückflußkühler erhitzt. Nach kurzer Zeit verbreitete sich der intensive charakteristische Geruch des Isobutyraldehyds. Nach halbstündigem Erhitzen wurde das Kölbchen vom Wasserbade entfernt. Das Endprodukt reduziert ammoniakalische Silberlösung, wonach sich also der Aldehyd wieder zurückgebildet hat. Die Essigsäure wurde durch Erhitzen mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure durch Esterbildung am Geruch erkannt. Auch Ammoniak (aus Acetamid) war durch Erhitzen mit Kalilauge nachzuweisen.

Die Substanz selbst wird durch ammoniakalische Silberlösung schwach grau verfärbt. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß die Substanz durch längeres Erhitzen mit Ammoniak spurenweise verseift wird und der gebildete Aldehyd die Silberlösung reduziert. Die Substanz selbst enthält keine freie Aldehydgruppe.

Aus diesen Versuchen folgt, daß die Reaktion auf die oben angegebene Weise verlaufen ist unter Bildung von Dimethyläthylidendiacetamid von der Konstitutionsformel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! CH{-}CH \!<\!\! \begin{matrix} NH.CO.CH_3 \\ NH.CO.CH_3 \end{matrix} .$$

Da sich der Körper mit verdünnter Schwefelsäure verseifen läßt, versuchte ich noch eine Verseifung mit Wasser und mit verdünnter Kalilauge.

Verseifung mit Wasser.

Nach zweistündigem Kochen mit Wasser konnte keine Aldehydbildung nachgewiesen werden.

Verseifung mit verdünnter Kalilauge.

$^{5}/_{4}$ *g* Substanz wurden mit 10% Kalilauge gekocht und zwar am Rückflußkühler. Nach kurzer Zeit bemerkte ich deutlichen Aldehydgeruch. Nach halbstündigem Kochen destillierte ich den gebildeten Aldehyd mit der Hauptmenge des Wassers ab und wies ihn durch Reduktion ammoniakalischer Silberlösung nach. Der Rückstand wurde stark eingeengt, dann mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und abdestilliert. Es ging eine ziemlich konzentrierte Essigsäure über. Zum Nachweis derselben wurde das Destillat mit einem Überschuß von frisch gefälltem Silbercarbonat erwärmt und heiß filtriert. Das Filtrat ließ ich unter Ausschluß von Licht auskristallisieren und erhielt ein ziemlich weißes Silbersalz. 1·2375 *g* desselben wurden im Porzellantiegel geglüht und gaben 0·7802 *g* Silber, woraus sich 63·07% Silber berechnen. Essigsaures Silber enthält 64·52% Silber.

Kondensation von Capronaldehyd mit Acetamid.

7 *g* Capronaldehyd wurden mit 8·5 *g* Acetamid (2 Moleküle Acetamid auf 1 Molekül Aldehyd) und Pyridin als Kondensationsmittel 12 Stunden auf 180 bis 185° im Einschmelzrohr erhitzt. Es bildete sich kein Überdruck. Das grünlich schillernde Reaktionsprodukt wurde einer Vakuumdestillation unterworfen. Anfangs ging Aldehyd und Pyridin über, später kamen größere Mengen Acetamid. Beim Erhitzen im Ölbade bis 135° ging keine weitere Fraktion über. Der Rückstand, eine dicke braune Flüssigkeit, erstarrte nach längerem Stehen. Die Masse wurde mit einer Mischung von Alkohol und Äther gelöst und auskristallisiert. Die noch stark feuchte Masse wurde auf einen Tonteller aufgestrichen, wobei sie sich vollständig entfärbte und eine blendend weiße Farbe annahm. Hierauf wurde sie im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Als Schmelzpunkt ergab sich 140°. Da die dem zu erwartenden Produkte analogen Körper auf einen viel höheren Schmelzpunkt schließen ließen, kristallisierte ich den Körper fraktioniert aus. Als Lösungsmittel nahm ich wieder ein Gemisch von Alkohol und Äther. Die drei Fraktionen ergaben als Schmelzpunkte: I. Fraktion

beginnt bei 95° teilweise zu schmelzen, ist also stark mit Acetamid (Schmelzpunkt 82°) verunreinigt. II. Fraktion: Schmelzpunkt 145°. III. Fraktion: Schmelzpunkt 145°.

Die beiden letzten Fraktionen bestehen also aus reiner Substanz. Die Ausbeute an reiner Substanz war auf 30 *g* Capronaldehyd bloß 5 *g*. Kristallform: schmale Blättchen. Löst sich in Wasser sehr schwer, leicht in Alkohol, Äther und Phenol, unlöslich in Benzol.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·1532 *g* Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0·3337 *g* CO_2 (= 0·0910 *g* C) und 0·1350 *g* H_2O (= 0·01513 *g* H).
II. 0·7786 *g* Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0·3905 *g* CO_2 (=0·1065 *g* C) und 0·1582 *g* H_2O (=0·01773 *g* H).
III. 0·1498 *g* Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0·3281 *g* CO_2 (= 0·0895 *g* C) und 0·1323 *g* H_2O (= 0·01483 *g* H).

Die Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl ergaben folgende Zahlen:

I. Substanz = 0·1926 *g*; HCl (0·0213) = 7 cm^3; KOH (0·0141) = 11·5 cm^3; N = 0·0275 *g*.
II. Substanz = 0·2390 *g*; HCl (0·0213) = 7 cm^3; KOH (0·01041) 8·9 cm^3; N = 0·03427 *g*).

Die Analyse ergab also folgendes Resultat:

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet auf $C_5H_{10}NO$
	I.	II.	III.	
C	59·4	59·7	59·8	59·92
H	9·8	9·93	9·9	10·08
N	14·3	14·34	—	14·02
O	16·5	16·03	—	15·98

Hieraus ergibt sich die empirische Formel $(C_5H_{10}NO)_n$.

Zur Ermittlung von *n* wurde eine Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung mit dem Eikmann'schen Apparat mit Phenol als Lösungsmittel gemacht.

I. 0·1021 *g* Substanz erniedrigten, in 8·12 *g* Phenol gelöst, den Schmelzpunkt um 0·50°. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 181.

II. 0·1962 *g* Substanz erniedrigten, in 8·12 *g* Phenol gelöst, den Schmelzpunkt um 0·90°. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 193. Für $C_{10}H_{20}N_2O_2$ berechnet sich dasselbe zu 200·28.

Die Reaktion verlief also folgendermaßen, analog der vorigen:

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CHO + \begin{array}{l} HNH.CO.CH_3 \\ HNH.CO.CH_3 \end{array}$$

$$= CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH \langle \begin{array}{l} NH.CO.CH_3 \\ NH.CO.CH_3 \end{array} + H_2O.$$

Dieses Produkt besitzt keine doppelte Bindung, was auch durch den negativen Verlauf einer versuchten Bromaddition nachgewiesen erscheint.

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure.

Um zu untersuchen, ob dieser Körper, ähnlich dem vorhergehenden, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird, kochte ich etwa 1 *g* Substanz mit 10 cm^3 Wasser und 1·5 cm^3 Schwefelsäure (95 %) am Rückflußkühler. Bald konnte man den charakteristischen intensiven Geruch nach Capronaldehyd wahrnehmen. Nach halbstündigem Erhitzen untersuchte ich das Produkt auf Aldehyd, Essigsäure und Ammoniak.

Eine ammoniakalische Silberlösung wurde kräftig reduziert, wodurch der Aldehyd nachgewiesen erscheint. Die Essigsäure konnte ich durch Erhitzen mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure am Geruche des gebildeten Esters erkennen. Ammoniak wies ich durch Kochen mit Kalilauge nach. Die Substanz zerfällt also durch Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure in ihre Komponenten.

Die Reaktion verlief also auch hier nach der oben angegebenen Reaktionsgleichung, indem sich 2 Moleküle Acetamid mit 1 Molekül Capronaldehyd unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser kondensieren zu Hexylidendiacetamid von der Konstitutionsformel:

$$CH_3.(CH_2)_4.CH\left\langle\begin{array}{l}NH.CO.CH_3\\ NH.CO.CH_3.\end{array}\right.$$

Über die Einwirkung von Acetophenon auf Formamid.

Über die Einwirkung von Säureamiden auf Ketone liegen sehr wenig Arbeiten vor. Die eine handelt über die Einwirkung von Acetessigester auf Formamid und Acetamid. Bei der Kondensation mit Acetamid, mit Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel, bildete sich unter Wasserabspaltung nach folgender Reaktionsgleichung:

$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + H_2N.CO.CH_3$$
$$= CH_3.C\left\langle\begin{array}{l}N.CO.CH_3\\ CH_2.COOC_2H_5\end{array}\right. + H_2O.$$

Beim Erhitzen von Acetessigester mit Formamid und Zinkchlorid auf 100° entstehen Lutidincarbonsäureester:

```
                 CH3                        CH3
                /                            |
              CO                             C
             /                             /  \\
R.OOC—CH2          H2N                   CH    N
             +      |      =             ||    |
   CH3—CO          OCH              CH3—C     CH
         \                                 \  //
          CH2                                C
          |                                  |
          COOR                              COOR
                                     +CO2+R.OH+2 H2O
```

und zuweilen eine Base $C_{12}H_{15}NO_2$ (Canzoneri und Spica, Gazetta italiana chim., *14*, 499; *15*, 173; *16*, 452).

Eine andere Arbeit von Canzoneri und Spica (Gazetta italiana chim., *14*, 342) handelt über die Einwirkung von Formamid und Acetamid auf Aceton. Sie erwarteten, daß die Reaktion folgendermaßen verlaufen werde:

```
          CH3                          CH
         /                            /  \\
CH3—CO        CO—CH3         CH3—C      C—CH3
              |         =         ||     |        + 3 H2O,
    NH2       CH3                 N      CH
      \                            \    //
       COH                            CH
```

also bei der Kondensation mit Formamid ein α,γ-Dimethylpyridin, bei der mit Acetamid ein α,γ,ε-Trimethylpyridin erhalten werde. Dies war aber nicht der Fall; es bildete sich vielmehr bei der Einwirkung von Acetamid Dehydroacetonamin, ein Körper, der von Heintz beschrieben wurde (Liebig's Annalen, *183*, 276), bei der Einwirkung von Formamid Dehydrotriacetonamin, der nach Heintz folgende Konstitutionsformel besitzt:

$$\begin{array}{ccccc} & & C & & \\ & // & & \backslash\backslash & \\ & CH & & CH & \\ & | & & | & \\ {CH_3 \atop CH_3}\!\!> & C & & C & <\!\!{CH_3 \atop CH_3} \\ & \backslash & & / & \\ & & NH & & \end{array}$$

Bei der Kondensation mit Aceton konnten beide CH_3-Gruppen an der Kondensation teilnehmen. Um nun die Reaktion einfacher zu gestalten, versuchte ich die Kondensation mit Acetophenon, wodurch nur mehr eine CH_3-Gruppe an der Reaktion teilnehmen konnte. Ich erwartete also, daß Acetophenon mit Formamid sich nach folgender Gleichung zu α,γ-Diphenylpyridin kondensieren werde:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{ccc} & C_6H_5 & \\ & | & \\ & CO & \\ & / & \\ CH_3 & & NH_2 \\ & & | \\ C_6H_5{-}CO & & COH \\ \backslash & & \\ & CH_3 & \end{array} = \begin{array}{ccc} & C_6H_5 & \\ & | & \\ & C & \\ / & & \backslash\backslash \\ CH & & N \\ \| & & | \\ C_6H_5{-}C & & CH \\ \backslash & & // \\ & CH & \end{array} + 3\,H_2O.$$

Die Reaktion könnte aber auch analog der Kondensation von Acetamid mit Acetessigester verlaufen:

$$\text{II.}\quad C_6H_5.CO.CH_3 + HCO.NH_2 = C_6H_5.C\!\!\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown\!\!\diagdown N.COH \end{array} + H_2O.$$

Endlich konnten 2 Moleküle Formamid mit 1 Molekül Acetophenon unter Bildung eines Phenylpyrimidins zusammentreten:

```
          C6H5                    C6H5
           |                       |
           CO                      C
          /                       / \\
      CH3      NH2             CH      N
III.            |        =     ||      |     + 3 H2O.
      HCO      COH             CH      CH
          \                       \ //
           NH2                     N
```

Nachdem ein Versuch einer Kondensation von Formamid mit Acetophenon und entwässertem Natriumsulfat ein negatives Resultat ergeben hatte, erhitzte ich 25 *g* Acetophenon (1 Molekül) mit 19 *g* Formamid (2 Moleküle) mit 20 *g* $ZnCl_2$ als Kondensationsmittel im Ölbade 9 Stunden mit Rückflußkühler auf 170 bis 180°. Das farblose Gemisch verfärbte sich bald, wurde mit der Zeit dunkelbraun, dickflüssig und endlich fest. Ich versuchte, nach dem Erkalten den harzigen Kuchen mit Alkohol und Äther aufzunehmen, was aber nur sehr langsam vor sich ging. Ich setzte daher verdünnte Salzsäure zu, wobei sich die ganze Masse auflöste. Um die stickstoffhältigen Produkte von den anderen zu trennen, dampfte ich den Alkohol und Äther auf dem Wasserbad ab, wobei sich große Mengen von rotbraun gefärbtem Harz abschieden. Aus diesen konnte ich durch Auskristallisieren aus Alkohol einen schön in rhombischen Tafeln kristallisierenden Körper erhalten, den ich durch den Schmelzpunkt mit Triphenylbenzol identifizieren konnte. Der weitaus größere Teil hatte sich also folgendermaßen kondensiert:

```
            C6H5                          C6H5
             |                             |
             CO                            C
            /                             / \\
        CH3     CH3                     CH    CH
                 |            =         ||    |             + 3 H2O.
C6H5—CO         CO—C6H5         C6H5—C        C—C6H5
        \                                \ //
         CH3                              CH
```

In der Salzsäure hatten sich alle stickstoffhaltigen Produkte und Zinkchlorid gelöst. Um sie aus derselben zu gewinnen, versetzte ich die Lösung mit festem Natrium-

carbonat, wobei außer einem öligen Produkt auch Zinkcarbonat ausfiel, das beim späteren Ausziehen mit Äther sehr störend wirkte. Kalilauge, die das Zinkhydroxyd gelöst hätte, konnte ich nicht verwenden, da ich fürchtete, daß durch dieses ein Teil des stickstoffhaltigen Reaktionsproduktes unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt werden könnte. Hierauf wurde im Scheidetrichter ausgeäthert, über Pottasche getrocknet und dann der Äther abgedunstet. Das kristallisierte Produkt war noch etwas verfärbt und hatte einen eigentümlichen durchdringenden Geruch. Ich löste daher nochmals in Äther und strich nach dem Abdunsten desselben die noch stark feuchte Masse auf einer Tonplatte auf. Hierauf trocknete ich den Körper über Schwefelsäure. Das Produkt hatte einen schwachen angenehmen Geruch und war beinahe farblos. Schmelzpunkt 60°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

C........	78·7	79·2
H........	5·67	5·45
N........	14·8	—

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann mit Benzol als Lösungsmittel ergab 163 und 175.

Die Stickstoffbestimmung wurde durch Verbrennen mit Kupferoxyd gemacht, da bei einer Kjeldahl-Bestimmung nicht die geringste Spur Ammoniak gebildet wurde. Beim Erhitzen der Substanz mit Natronkalk bildet sich ebenfalls kein Ammoniak, während der Stickstoff durch Glühen mit metallischem Natrium in Berlinerblau übergeführt werden konnte. Ein solches Verhalten zeigen nur Körper, bei denen der Stickstoff an Sauerstoff gebunden ist oder bei welchen der Stickstoff an einer Ringbildung beteiligt ist. Da der Körper sauerstofffrei ist, kann nur das letztere der Fall sein. Die Reaktion kann also nur nach Gleichung I oder III verlaufen sein. Die dabei entstehenden Körper haben folgende Zusammensetzung:

	C	H	N
Diphenylpyridin.........	88·25	5·68	6·07
Phenylpyrimidin.........	76·85	5·17	17·98
Reaktionsprodukt........	79·2	5·47	14·8

Die durch die Analyse gefundenen Zahlen stimmen also mit keinem der beiden Körper überein; jedoch erkennt man sofort, daß alle Zahlen des Reaktionsproduktes zwischen den entsprechenden Zahlen der beiden zu erwartenden Körper liegen. Es lag also der Gedanke nahe, daß es sich um ein Gemisch der beiden handelt. So liefert z. B. ein Gemisch von neun Teilen Phenylpyrimidin mit zwei Teilen Diphenylpyridin folgende Zahlen:

C 79·83, H 5·26, N 15·82,

die mit den gefundenen Zahlen annähernd übereinstimmen. Auch die Molekulargewichtsbestimmung spricht dafür. Ein nach dem oben angeführten Verhältnis zusammengesetztes Gemisch würde ein scheinbares Molekulargewicht von 170 ergeben, das mit den gefundenen Zahlen 163 und 175 sogar sehr gut übereinstimmt. Auch der niedrige Schmelzpunkt läßt auf ein Gemisch schließen. Ich untersuchte daher den sehr geringen Rest meines Reaktionsproduktes, um zu konstatieren, daß zwei Substanzen in demselben vorhanden sind. Während sich die Substanz in Alkohol, Äther und Benzol leicht und gleichmäßig auflöst, gelang es mir, in Petroläther eine sehr verschiedene Löslichkeit zu finden. Ein Teil löst sich sehr leicht, während der Rest erst nach Zusatz von sehr viel Petroläther in Lösung geht. Es gelang mir auch, bei einer Untersuchung unter dem Mikroskop zweierlei Kristallformen zu unterscheiden; der eine Körper kristallisiert in Blättchen, der andere in langen feinen Nadeln.

Meine Ansicht, daß sowohl Diphenylpyridin als auch Phenylpyrimidin entstanden sind, gründet sich also auf folgende Ergebnisse: Aus dem Verhalten der Substanz bei der Stickstoffbestimmung kann mit Sicherheit geschlossen werden, daß der Stickstoff ringförmig gebunden ist. In diesem Falle kann die Reaktion nur nach Gleichung I oder III verlaufen sein. Die Analyse wie auch die Molekulargewichtsbestimmung stimmen sehr annähernd auf ein Gemisch der in Frage kommenden Körper. Endlich konnten zwei Kristallformen in der Substanz erkannt werden. Daß dabei hauptsächlich Phenylpyrimidin entstanden ist, erkläre ich mir daraus, daß das Verhältnis von

2 Molekülen Formamid mit 1 Molekül Acetophenon dieser Reaktion, die ein solches Verhältnis verlangt, günstiger war als die Bildung des Diphenylpyridins, das ein Verhältnis von 2 Molekülen Acetophenon zu 1 Molekül Formamid verlangt. Daß trotzdem eine verhältnismäßig größere Menge des Diphenylpyridins entstehen konnte, erkläre ich mir aus der größeren Neigung zur Bildung eines Pyridinringes als zu der eines Pyrimidinringes. Die Ausbeute war keine gute, da ein großer Teil des Acetophenons durch das Zinkchlorid zu Triphenylbenzol kondensiert wurde. Ich glaube also, daß bei der Kondensation von 2 Molekülen Acetophenon mit 1 Molekül Formamid fast nur Diphenylpyridin entstehen würde und daß auch die Ausbeute durch die Wahl eines anderen Kondensationsmittels zur Vermeidung der allzu großen Bildung von Triphenylbenzol bedeutend verbessert werden könnte. Durch Ersatz von Acetophenon durch Aldehyd würde sich dann nach analoger Reaktion Pyridin bilden. Ich hoffe, in kurzer Zeit die Arbeit über dieses Thema fortsetzen zu können.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Hofrat Prof. Dr. Ad. Lieben, meinen innigsten Dank für die mir bei der Ausführung dieser Arbeit gütigst erteilten Ratschläge auszusprechen.

Die Darstellung von Alkoholen durch Reduktion von Säureamiden

(II. Teil)

von

R. Scheuble und **E. Loebl.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Adolf Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Der I. Teil dieser Arbeit[1] hatte die Amide der Sebacinsäure, Korksäure, Stearinsäure, Palmitinsäure und Laurinsäure umfaßt; wir haben nunmehr unsere Untersuchungen mit gleichem Erfolg auf die Amide der Azelaïnsäure, Önanthylsäure, Normalvaleriansäure, Methyläthylessigsäure, Trimethylessigsäure und Essigsäure ausgedehnt. Hiermit können wir unsere Arbeit für die Reihe der einbasischen Fettsäuren als abgeschlossen betrachten; denn da unter den von uns studierten Gliedern derselben die verschiedensten Molekulargrößen vertreten sind und sich alle in ihrem Verhalten eng aneinander anschließen, so ist es ein leichtes, das Verhalten eines beliebigen Zwischengliedes vorauszusehen. Aus der Gruppe der Valeriansäuren haben wir sogar drei Isomere geprüft, und zwar eine Säure mit primärem, eine solche mit sekundärem und eine mit tertiärem Radikal:

$$C_3H_7 . CH_2 . CO_2H$$

(Normalvaleriansäure),

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 341 (1904).

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} CH.CO_2H$$

(Methyläthylessigsäure),

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} C.CO_2H$$

(Trimethylessigsäure).

Es war ja nicht unwahrscheinlich, daß sich solche Säuren bei der Reduktion verschieden verhalten würden. Tatsächlich zeigte ja auch die Trimethylessigsäure, die Säure mit tertiärem Radikal, gegenüber den andern gewisse Anomalien.

Lösungsmittel.

Bei der Reduktion der Azelaïnsäure und Önanthylsäure konnten wir noch genau dasselbe Verfahren einhalten, das sich bei den früher studierten Säuren als praktisch erwiesen hatte, und uns des Amylalkohols als Lösungsmittel bedienen. Das war bei den drei Valeriansäuren selbstverständlich nicht mehr möglich. Wir suchten daher zunächst nach einem andern Lösungsmittel. Vor allem hofften wir, Phenol, Eisessig oder überhaupt einen Stoff saurer Natur an Stelle des Amylalkohols setzen zu können, da dann die Trennung von den Reduktionsprodukten sich sehr einfach gestaltet hätte. Leider erwiesen sich die genannten Substanzen als ganz unbrauchbar, da weder bei Verwendung von siedendem Phenol und Natrium noch von Natrium und siedendem Eisessig irgend welche Reduktionsprodukte der Säureamide konstatiert werden konnten.

An dieser Stelle mögen einige Bemerkungen über die Technik der Reduktion mit metallischem Natrium in siedender Phenol- und Eisessiglösung Platz finden. Phenol nimmt selbst in der Siedehitze nur sehr wenig Natrium auf; auf einen Gewichtsteil Natrium müssen über 20 Gewichtsteile Phenol gerechnet werden, weil die anfangs heftige Reaktion bald sehr träge wird und schließlich durch massenhafte Abscheidung von Phenolat zum Stillstande kommt. Siedender Eisessig reagiert keineswegs sehr heftig mit Natrium. Die Reaktion ist ganz gefahrlos; nur

gegen Schluß, wenn die Lösung schon viel Acetat enthält und dickflüssig wird, beobachtet man manchmal ein Erglühen der neu eingetragenen Natriumstücke. Auf einen Gewichtsteil Natrium müssen etwa 15 Gewichtsteile Eisessig verwendet werden.

Wegen der Mißerfolge mit sauren Lösungsmitteln mußten wir zu den alkoholischen zurückkehren. Wir haben außer dem Amylalkohol auch den Äthylalkohol und den sekundären Oktylalkohol verwendet.

Der Amylalkohol ließ sich einerseits noch bei der Reduktion des Önanthylsäureamids mit Erfolg verwenden, obwohl der Heptylalkohol nur um 44° höher siedet; andrerseits ließ sich der bloß um 50° niedriger siedende Äthylalkohol aus seiner Mischung mit viel Amylalkohol ohne große Schwierigkeit rein gewinnen. Die Anwendung des Amylalkohols ist deswegen sehr bequem, weil er von selbst eine auf der wässerigen Lösung schwimmende Ölschichte bildet, wodurch in der Regel die Trennung der Reduktionsprodukte eine sehr einfache wird. Auf einen Gewichtsteil Natrium kommen 10 Gewichtsteile Amylalkohol.

Der Äthylalkohol ist nach dem Amylalkohol das empfehlenswerteste Lösungsmittel. Mit Hilfe eines guten Dephlegmators konnten wir ihn noch ohne Verluste von dem bloß um 35° höher siedenden Tertiärbutylcarbinol abdestillieren. Wenn man den Äthylalkohol in demselben Verhältnisse zum Natrium anwendet, wie den Amylalkohol, also 10 Teile auf einen Teil, so bleiben die Ausbeuten wesentlich hinter denen bei der Reduktion in amylalkoholischer Lösung zurück.[1] Der Äthylalkohol nimmt aber leicht noch mehr Natrium auf; auf einen Teil Natrium braucht man nur 6 bis 7 Teile Äthylalkohol. Bei diesem Verhältnisse werden die Ausbeuten beträchtlich erhöht und erreichen dieselbe Höhe wie bei Verwendung des Amylalkohols. Wir haben dies durch einen eigens zu diesem Zweck angestellten Versuch mit dem Laurinsäureamid bewiesen. Herr V. Neustädter war so freundlich, diesen Versuch auszuführen, wofür wir ihm bestens danken. Es liegen somit drei Versuche mit dem Laurinsäureamid vor. Wir

---

[1] Vergl. I. Teil, p. 352.



nahmen jedesmal die gleiche Natriummenge (das Dreifache der theoretischen); beim ersten Versuche wurde das Natrium in das zwölffache Gewicht an Amylalkohol eingetragen, beim zweiten in das zwölffache Gewicht an Äthylalkohol, beim dritten in das sechsfache Gewicht an Äthylalkohol.

Die Ausbeuten an Dodecylalkohol waren folgende:

Erster Versuch (12 Teile Amylalkohol)..... 25%.
Zweiter Versuch (12 Teile Äthylalkohol).... 12%.
Dritter Versuch (6 Teile Äthylalkohol)...... 30%.

Wir haben aber in allen Fällen, wo der Siedepunkt des Reduktionsproduktes es erlaubte, die Anwendung des Amylalkohols vorgezogen, da er eine bequeme Aufarbeitung der Produkte gestattet, während man bei Benützung des Äthylalkohols zur Extraktion mit Äther oder zur Destillation mit Wasserdampf seine Zuflucht nehmen muß.

Der sekundäre Oktylalkohol (Siedepunkt 179·5°) kann zur Reduktion von Amiden dienen, deren zugehörige Alkohole um mindestens 40 bis 50° tiefer sieden. Es ist aber die fraktionierte Destillation selbst bei noch größerer Differenz der Siedepunkte ziemlich umständlich und mit Verlusten verbunden. Auch scheint es, als ob die Reduktion der Amide in oktylalkoholischer Lösung mehr zur Bildung von Aminen als von Alkoholen neigen würde. Schließlich stellt sich die Anwendung des Oktylalkohols ziemlich teuer, weil bei jeder Reduktion durch das Natrium ein Teil des Alkohols (etwa 1%) zu hochmolekularen Verbindungen kondensiert wird und weil das völlige Trocknen des Oktylalkohols nur mit erheblichen Verlusten sich bewerkstelligen läßt.[1] Auf einen Teil Natrium nimmt man 10 Teile Oktylalkohol.

In amylalkoholischer Lösung haben wir bisher reduziert die Amide der Sebacinsäure, Azelaïnsäure, Korksäure, der Stearinsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Önanthylsäure und Essigsäure; in äthylalkoholischer Lösung die Amide der

[1] Der Oktylalkohol läßt sich durch Natrium, Kaliumcarbonat, Baryumoxyd nicht vollständig entwässern.

Laurinsäure und der drei isomeren Valeriansäuren (Normalvaleriansäure, Methyläthylessigsäure, Trimethylessigsäure); in oktylalkoholischer Lösung die Amide der Normalvaleriansäure und Trimethylessigsäure.

Enneamethylenglykol aus Azelaïnsäureamid.

Das Amid wurde nach dem Aschan'schen Verfahren[1] bereitet. Ausbeute fast 60%.

Die Reduktion konnte genau so ausgeführt werden, wie die des Sebacinsäureamids.[2] Auf 50 *g* Amid nahmen wir 100 *g* Natrium, d. i. das Doppelte der theoretischen Menge, und 1000 *g* Amylalkohol. Besonders zu bemerken ist nur, daß wir hier die Abscheidung einer festen Natriumverbindung des Amids nicht beobachten konnten, wie dies beim Sebacinsäure- und Korksäureamid der Fall war. Wir erhielten 15 *g* Glykol.

Die Ausbeute an Glykol beträgt somit, auf die Gesamtmenge des Amids bezogen,[3] fast 35% der theoretischen, auf verbrauchtes Amid bezogen, nahezu 50%. 25% der dem Amid entsprechenden Säure können regeneriert werden. Einbasische Säuren (Oxysäuren) entstehen ebensowenig wie bei dem Sebacinsäure- und Korksäureamid. Die Ausbeute an Diamin ist eine ganz minimale.

Das Enneamethylenglykol (Nonan 1-9-diol), über das bisher in der Literatur noch keine Angaben zu finden waren, ist in seinen physikalischen Eigenschaften seinen Homologen, dem Dekan 1-10-diol und dem Oktan 1-8-diol vollkommen ähnlich. Sein Schmelzpunkt beträgt 45·5°, liegt also tiefer als der seiner beiden Nachbarn in der Reihe der normalen biprimären Glykole (Dekamethylenglykol 70°, Oktomethylenglykol 60°). Diese Gesetzmäßigkeit, daß in homologen Reihen die Glieder mit ungerader Zahl von Kohlenstoffatomen niedrigere Schmelzpunkte zeigen als die unmittelbar vorangehenden Glieder mit gerader Kohlenstoffatomzahl, ist unseres Wissens bisher nur für Säuren beobachtet worden. Sie bestätigt sich

---

[1] B. *31*, 2344.

[2] Monatshefte für Chemie, *24*, 623 (1903).

[3] Bezüglicn der Berechnungsweise der Ausbeuten vergl. I. Teil, p. 342.

hiermit auch bei den zweiwertigen Alkoholen. Der Siedepunkt des Nonan-1-9-diols liegt unter einem Drucke von 15 *mm* bei 177° (korr.).

Die Zusammensetzung und Konstitution des Körpers wurde durch Elementaranalyse, Darstellung des Essigsäureesters, Molekulargewichtsbestimmung und Oxydation zur Azelaïnsäure sichergestellt.

Die Elementaranalyse ergab:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{20}O_2$
C........	67·22	67·42
H........	12·82	12·61
O........	19·96	19·97

Das Diacetat ($C_9H_{18}[C_2H_3O_2]_2$) wurde durch kurzes Kochen des Glykols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Es ist bei Zimmertemperatur flüssig und siedet unter 9 *mm* bei 161°. Durch quantitative Verseifung mit titrierter alkoholischer Kalilauge ermittelten wir den Prozentgehalt an Acetyl. Wir fanden 35·43%; die Rechnung ergibt 35·25%.

Das Molekulargewicht wurde durch Ermittlung der Dampfdichte nach Bleier und Kohn bei einem Drucke von 9 *mm* mit Naphthalin als Heizflüssigkeit bestimmt. Wir fanden 168·3, eine Zahl, die mit der für die Formel $C_9H_{20}O_2$ berechneten (160·2) genügend übereinstimmt.

Bei der Oxydation mit der theoretischen Menge Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung erhielten wir eine Säure, deren Identität mit Azelaïnsäure durch Bestimmung des Schmelzpunktes und Titration bewiesen wurde.

Das Diamin konnte ins Chloroplatinat übergeführt und dieses analysiert werden:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{24}N_2PtCl_6$
Pt........	32·70	34·31

Eine genauere Bestimmung konnte bei der geringen verfügbaren Menge der Substanz gar nicht erwartet werden.

Heptylalkohol aus Önanthylsäureamid.

Das Amid stellten wir nach dem Aschan'schen Verfahren dar, da es sich in Wasser noch hinreichend schwer löst. Ausbeute 60%.

Die Trennung der Reduktionsprodukte kann hier ähnlich wie beim Sebacinsäureamid geschehen; die Überführung der unveränderten Säure ins Baryumsalz, wozu wir bei den höhern Fettsäuren gezwungen waren, läßt sich hier vermeiden, weil das önanthylsaure Natrium bereits in Wasser wesentlich leichter löslich ist als in Amylalkohol und diesem durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser völlig entzogen werden kann. Davon haben wir uns durch folgenden Versuch überzeugt.

1·34 *g* önanthylsaures Natrium wurden in 50 *g* Wasser gelöst und dieses mit 50 *g* Amylalkohol durchgeschüttelt. Nachher fanden sich in der amylalkoholischen Schichte nur 0·14 *g*, im Wasser 1·2 *g*. Ebenso gelingt es, das Heptylamin der amylalkoholischen Lösung durch Ausschütteln mit sehr verdünnter Salzsäure zu entziehen, doch muß das Ausschütteln öfters wiederholt werden. Auch hiefür haben wir einen ähnlichen Vorversuch gemacht und gefunden, daß 1·42 *g* Heptylaminchlorhydrat zwischen 50 *g* zwanzigstelnormaler Salzsäure und 50 *g* Amylalkohol sich derart verteilt, daß die salzsaure Lösung 0·55 *g* und der Amylalkohol 0·87 *g* enthält.

50 *g* Önanthylsäureamid werden in 1070 *g* Amylalkohol gelöst, dieser zum Sieden erhitzt und 107 *g* Natrium allmählich eingetragen. Nach dem Verschwinden des Natriums werden in die etwas abgekühlte Masse 1000 *g* Wasser gegossen und das Gemisch mehrere Stunden lang unter Rückflußkühlung gekocht. Die beiden Schichten werden hierauf getrennt. Die alkoholische wird mehrmals mit kleinen Wassermengen ausgeschüttelt; diese fügt man dann zu der Hauptmenge der wässerigen Lösung hinzu und kann daraus durch Ansäuern mit Salzsäure die Önanthylsäure abscheiden.

Die alkoholische Lösung enthält jetzt nebeneinander das Heptylamin und den Heptylalkohol. Sie wird mit mehreren Portionen etwa zehntelnormaler Salzsäure ausgeschüttelt, von der Salzsäure getrennt, mit Pottasche getrocknet und schließlich unter Benützung eines Dephlegmators abdestilliert. Zuerst destilliert man aus einem großen Kolben die Hauptmenge des Amylalkohols ab; dann füllt man den Rückstand in einen kleinen Kolben um und isoliert den Heptylalkohol durch ein- oder zweimaliges Fraktionieren. Wir erhielten 13 *g*. Die salzsaure Lösung enthält das Heptylaminchlorhydrat. Sie wird auf dem Wasserbad eingedampft und das Chlorhydrat durch Kristallisation aus Ätheralkohol gereinigt.

Die Ausbeute an Heptylalkohol betrug somit 30 % der theoretischen oder, auf verbrauchtes Amid bezogen, gegen 45 %. Die Menge des Heptylamins betrug 6 %. 32 % der Önanthylsäure konnten zurückgewonnen werden.

Der Heptylalkohol zeigte einen völlig konstanten Siedepunkt (175°) und war daher zweifellos rein. Doch konnten wir keine gut stimmende Elementaranalyse erzielen, indem bei vier Analysen in sonderbarer Übereinstimmung der Kohlenstoffgehalt um etwa 1 % zu niedrig war. Eine Verunreinigung durch Amylalkohol lag sicher nicht vor, weil diese bei öfterem Fraktionieren sich gewiß vermindert hätte. Wahrscheinlich ist vielmehr, daß dem Alkohol konstant ein kleiner Wassergehalt anhaftete, der durch Destillation über Natrium nicht entfernt werden konnte. In dieser Ansicht wurden wir auch durch die später gemachte Beobachtung bestärkt, daß sich auch der sekundäre Oktylalkohol nicht durch Destillation über Natrium trocken erhalten läßt.

Es sei gleich an dieser Stelle bemerkt, daß wir bei allen noch kohlenstoffärmeren Alkoholen denselben Schwierigkeiten begegneten. Eine verläßliche Trocknung, die eine richtige Elementaranalyse ermöglicht, ist sehr schwer ausführbar. Wir haben daher in den meisten Fällen von der Elementaranalyse abgesehen und den Alkohol auf andre Weise identifiziert.

Von dem neben dem Heptylalkohol entstandenen Heptylamin konnte das Chloroplatinat dargestellt und analysiert werden. Es ergaben sich:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{36}N_2PtCl_6$
Pt........	29·72	30·44

Darstellung der Amide der Valeriansäuren.

Die Amide der Valeriansäuren sind in Wasser ziemlich leicht löslich; sie konnten daher nicht nach der bisher von uns angewendeten Methode dargestellt werden. Aschan[1] empfiehlt zur Darstellung derartiger in Wasser löslicher Amide ihre wässerige Lösung, die man durch Eintropfen des rohen Säurechlorids in Ammoniak erhält, zur Trockene zu verdunsten und aus dem Rückstande das Amid mittels Alkohol zu extrahieren. Doch sind die Ausbeuten dabei — wie Aschan selbst angibt — sehr schlechte, teils wegen der Flüchtigkeit der Amide mit Wasserdampf, teils wegen partieller Verseifung. Wir haben nun die Aschan'sche Methode für alle in Wasser löslichen Amide in vorteilhafter Weise abgeändert, wodurch wir bis 85prozentige Ausbeuten erhielten.

Das ganz nach der Aschan'schen Vorschrift[2] bereitete rohe Säurechlorid wird langsam in wässeriges Ammoniak vom spezifischen Gewichte 0·91 eingetropft. Man nimmt davon etwa das Sechsfache der theoretischen Menge, z. B. auf je 100 *g* Valeriansäure, die ins Chlorid übergeführt werden, etwa $1^1/_2$ *l*. Vor dem Eintropfen und während desselben ist das Ammoniak gut mit Eis zu kühlen; die Temperatur der Flüssigkeit soll +10° nicht überschreiten. Empfehlenswert ist es, während des Eintropfens des Säurechlorids konstant Ammoniakgas in die mit Eis gekühlte Lösung einzuleiten, damit deren Sättigung stets die größtmögliche bleibt. Man erzielt indessen auch ohne

[1] B. *31*, 2344.

[2] Man mischt die Säure mit dem 1·7fachen der theoretischen Menge PCl_3, erhitzt kurz auf dem Wasserbade, läßt das Gemisch dann längere Zeit unter Eiskühlung stehen und gießt schließlich die aus dem Säurechlorid und überschüssigem PCl_3 bestehende Flüssigkeit von der zähflüssig gewordenen phosphorigen Säure ab.

letztere Maßregel schöne Ausbeuten, wenn man die übrigen Vorschriften einhält. Während des Eintropfens des Chlorids pflegt sich etwas festes Amid abzuscheiden; dieses geht aber bald wieder in Lösung. Sollte jedoch ein fester Niederschlag sich dauernd erhalten, so filtriert man ihn ab, wäscht kurz mit kaltem Wasser nach, preßt ab und trocknet das Amid schließlich im Vakuum. Die klare Lösung, welche dann stets noch die Hauptmenge enthält, wird nun im Schacherl'schen Apparate mit Äther extrahiert. Der Extraktionsprozeß dauert lange, weil die Amide in Äther wenig löslich sind; um ihn zu vollenden, läßt man den Apparat mehrere Tage hindurch in Tätigkeit.

Man gewinnt so ohne Schwierigkeit die Amide in Ausbeuten von 80 bis 90% der Theorie; sie sind unmittelbar nach der Bereitung fast völlig rein. Eventuell kann man sie noch umkristallisieren, die Valeramide am besten aus Äther. Wie man sieht, ist also auch die Darstellung der wasserlöslichen Amide, bei denen die überaus einfache und mühelose Aschan-sche Methode versagt, kaum schwieriger und liefert nahezu die theoretischen Ausbeuten.

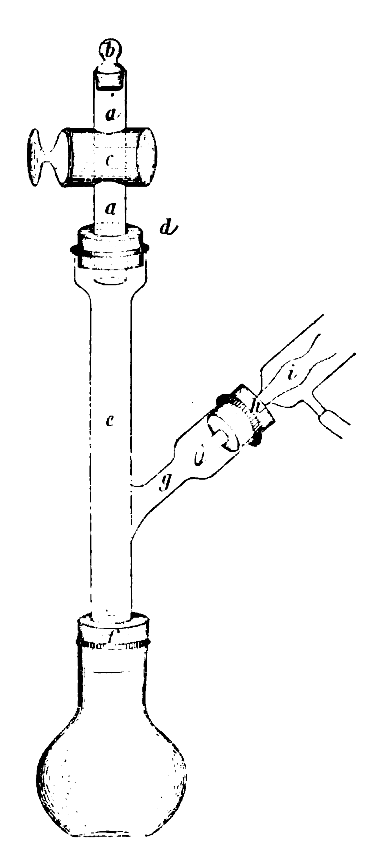
Normalamylalkohol aus Normalvaleramid durch Reduktion in Oktylalkohol.

Die Normalvaleriansäure wurde von der Firma Kahlbaum in Berlin bezogen. Aus 100 *g* Säure erhielten wir nach dem oben beschriebenen Verfahren 84 *g* Amid. Den Schmelzpunkt des normalen Valeramids fanden wir in Übereinstimmung mit einer Angabe Hofmann's[1] bei 100°.

Der sekundäre Oktylalkohol, der gleichfalls von Kahlbaum bezogen wurde, zeigte bei der ersten Destillation nach einem kleinen wasserhältigen Vorlauf einen konstanten Siedepunkt von 179°. Wie schon einmal erwähnt wurde, ist die Trocknung des Alkohols weder mit Natrium noch mit Kaliumcarbonat o. dgl. vollständig zu erreichen; wir suchten daher,

[1] B. *17*, 1406. Eine ältere Angabe von Weidel und Ciamician (B. *13*, 69) beziffert den Schmelzpunkt mit 114 bis 116° und ist offenbar unrichtig.

soweit es ging, die Trocknung durch wiederholte Destillation zu erzielen. Bei der Reduktion hält man die Temperatur anfänglich nur bei zirka 130° und steigert sie erst gegen Schluß, um die völlige Auflösung des Natriums zu erzielen. Diese Vorsicht erscheint dadurch begründet, daß, wie eigens von uns angestellte Versuche ergaben, das Natriumoktylat nahe dem Siedepunkte des Oktylalkohols das Amid rasch unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt.



Da das bei der Reduktion entstehende Normalamylamin (Siedepunkt 103°) ein ziemlich flüchtiger Körper ist, mußten wir befürchten, daß der Wasserstoffstrom einen Teil desselben entführen könnte. Die Reduktion geschah daher unter hermetischer Absperrung mit Salzsäure, wozu wir uns des in der nebenstehenden Figur abgebildeten Apparates bedienten. *a* ist ein kurzes, zirka 3 *cm* weites Glasrohr, das oben durch einen Glasstöpsel (*b*) verschließbar ist. In dieses Rohr ist in der Mitte ein eingeschliffener Glashahn (*c*) von besonders großen Dimensionen eingesetzt. Die Bohrung dieses Hahnes (der vorteilhaft hohlgeblasen wird) ist ebenso weit wie das Glasrohr *a* und bietet in ihrem Innern für ziemlich große Natriumstücke Raum. Mittels des Korkes *d* ist das Rohr *a* luftdicht an den Tubus *e* angesetzt, der genügend hoch ist, damit keine heißen Dämpfe bis zum Glashahn emporsteigen und diesen gefährden. Die innere Weite des Tubus ist die gleiche wie die des Rohres *a*;

mittels des Korkes *f* ist er in den Kolben eingepaßt, in dem die Reduktion vorgenommen wird. Der Tubus trägt ferner ziemlich tief unten den schräg nach aufwärts gerichteten Ansatz *g*, in den mit Hilfe des Korkes *h* der Rückflußkühler (*i*) eingepaßt ist. Soll ein Natriumstück in den Kolben befördert werden, so stellt man zuerst die Bohrung des Hahnes horizontal, so daß der Innenraum des Apparates nach oben hin abgeschlossen ist; dann öffnet man den Stöpsel *b* und bringt das Natriumstück in den Raum zwischen diesem und dem Glashahne. Man schließt nun den Stöpsel und dreht den Hahn um 90°; das Natriumstück fällt nun durch den Tubus in den Kolben. Wie man leicht sieht, kann beim Eintragen eines Natriumstückes höchstens die minimale Menge von Gasen und Dämpfen entweichen, welche der Hahn in seiner Bohrung faßt. Die entweichenden Gase sind daher gezwungen, ihren Weg durch den Rückflußkühler zu nehmen und die an diesen angeschalteten Waschflaschen (deren Konstruktion ein Zurücksteigen des Inhaltes ausschließen soll) zu passieren.

40 *g* Normalvaleramid werden in 730 *g* Oktylalkohol gelöst, dieser auf 130° erhitzt und dann 73 *g* Natrium, also das Doppelte der theoretischen Menge, allmählich eingetragen. Vor dem Rückflußkühler befinden sich drei Waschflaschen, die mit einer zur Bindung des ganzen im Amid enthaltenen Stickstoffs (in Form von Ammoniak oder Amin) hinreichenden Menge von Salzsäure beschickt werden. Wenn alles Natrium verbraucht ist, läßt man die Masse sich auf etwa 100° abkühlen und fügt dann vorsichtig durch den Tubus etwa 700 *g* Wasser hinzu. Hierauf erhält man das Gemisch einige Stunden im Kochen, wobei stets die Waschflaschen vorgeschaltet bleiben. Dann trennt man beide Flüssigkeitsschichten und schüttelt die alkoholische noch einmal mit wenig Wasser aus. Der Oktylalkohol enthält dann das Amylamin und den Amylalkohol, die wässerige Lösung das Natriumsalz der unverändert gebliebenen Valeriansäure. Letztere kann durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern zurückgewonnen werden. Der Oktylalkohol wird nun mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Dabei geht das Amin als Chlorhydrat vollständig in die salzsaure Lösung.

Letztere wird mit dem Inhalte der bei der Reduktion und Verseifung vorgeschalteten Waschflaschen vereinigt und auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Den Rückstand, der aus Amylaminchlorhydrat und Chlorammon besteht, nimmt man in möglichst wenig Wasser auf und fügt dann viel Alkohol hinzu, wodurch der größte Teil des Chlorammons gefällt wird. Man filtriert letzteres ab und verdampft das klare Filtrat unter Zusatz von etwas Salzsäure neuerlich auf dem Wasserbade. Der trockene Rückstand wird jetzt mit absolutem Alkohol extrahiert, wobei das Aminchlorhydrat rasch und vollständig in Lösung geht, während das Chlorammon quantitativ zurückbleibt.

Die oktylalkoholische Lösung wird mit Pottasche so vollständig als möglich getrocknet und hierauf der fraktionierten Destillation mit Dephlegmator unterworfen. Man destilliert zuerst solange einen Vorlauf ab, bis das Thermometer den genauen Siedepunkt des Oktylalkohols zeigt. Diesen Vorlauf behandelt man ebenso ein zweites- und ein drittes Mal und beginnt dann mit dem eigentlichen Fraktionieren. Wir erhielten schließlich 4 *g* reinen Normalamylalkohols mit einem Siedepunkt von 136 bis 139°.

Die Ausbeute an Alkohol beträgt somit nur gegen 12% der theoretischen. Vermutlich bildet sich bei der Reduktion noch etwas mehr, geht aber durch das Fraktionieren verloren. Die Ausbeute an Amin ist ansehnlich, sie beträgt über 20% der theoretischen. Beide Zahlen sind auf die Gesamtmenge des Amids bezogen. Von der unveränderten Valeriansäure konnten 20% zurückgewonnen werden.

Die Reinheit des Normalamylalkohols wurde durch die Elementaranalyse gezeigt.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O$
C........	68·41	68·09
H........	13·86	13·75
O	17·73	18·16

Das Amylamin wurde durch Darstellung und Analyse des Chloroplatinats identifiziert.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{28}N_2PtCl_6$
Pt........	33·17	33·36

Tertiärbutylcarbinol aus dem Amide der Trimethylessigsäure durch Reduktion in Oktylalkohol.

Die Trimethylessigsäure stellten wir mit einigen Abweichungen nach der Vorschrift Glücksmann's[1] dar. Man oxydiert Pinakolin ($[CH_3]_3C.CO.CH_3$) zuerst mit der theoretischen Menge Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zur Trimethylbrenztraubensäure ($[CH_3]_3C.CO.COOH$). Diese haben wir jedoch nicht isoliert, wie Glücksmann es tat, sondern in der verdünnten Lösung, in der sie vorlag, sofort mit Chromsäure weiter zur Trimethylessigsäure ($[CH_3]_3.C.COOH$) oxydiert.

Zu 140 *g* Pinakolin, das in wenig Wasser suspendiert wird, läßt man eine Lösung von 440 *g* Kaliumpermanganat und 140 *g* Ätznatron in 14 *l* Wasser innerhalb mehrerer Stunden unter stetigem Schütteln zufließen. Die Lösung wird hierauf auf dem Wasserbade stark eingeengt, wobei gleichzeitig der abgeschiedene Braunstein eine zum Filtrieren geeignetere Beschaffenheit annimmt. Man saugt die Flüssigkeit hierauf möglichst heiß ab.

Der Braunstein wird vorteilhaft nochmals mit alkalihältigem Wasser ausgekocht und nochmals abfiltriert. Die beiden Filtrate sollen vereinigt etwa 6 bis 8 *l* ausmachen. Nun säuert man mit Schwefelsäure an und fügt eine Lösung von 100 *g* Kaliumbichromat und 150 *g* Schwefelsäure in wenig Wasser hinzu. Die anfangs rein gelbe Farbe schlägt alsbald in dunkelbraunrot um. Man erwärmt noch kurze Zeit auf zirka 50° und zerstört dann die überschüssige Chromsäure mit Sulfitlauge. Die Flüssigkeit wird hierauf im Schacherl'schen

[1] Monatshefte für Chemie, *10*, 770 (1889).

Apparate mehrere Tage hindurch mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wird dann mit Na_2SO_4 getrocknet und destilliert, wobei zuletzt bei 164° die Trimethylessigsäure übergeht. Sie ist nach der einmaligen Destillation so rein, daß sie rasch in der Vorlage erstarrt. Wir erhielten 73 *g*, d. i. etwa die Hälfte der theoretischen Ausbeute.

Das Amid der Trimethylessigsäure wurde wie das der Normalvaleriansäure bereitet. Ausbeute 85 %.

Zur Reduktion bedienten wir uns desselben Apparates, den wir gelegentlich der Reduktion des Normalvaleramids beschrieben haben. Auf 30 *g* Amid nahmen wir 550 *g* Oktylalkohol und 55 *g* Natrium, also wieder das Doppelte der theoretischen Menge. Das Verfahren war genau dasselbe wie beim normalen Valeramid. Es konnten nur 2 *g* reines Tertiärbutylcarbinol isoliert werden. Dieses erstarrte bei der letzten Fraktionierung bereits während der Destillation im Rohre des Kolbens.

Die Ausbeute an Alkohol ist somit niedriger als beim normalen Valeramid, obwohl man annehmen muß, daß die Isolation des Tertiärbutylcarbinols aus dem Oktylalkohol mit geringeren Verlusten verbunden ist als die des Normalamylalkohols, da ja die Differenz der Siedepunkte beim ersteren bedeutend größer ist. Auf die Gesamtmenge des Amids bezogen, beträgt die Ausbeute nur 8 % der theoretischen. Hingegen erreicht die Ausbeute an Amin 35 % der Theorie. Von der Trimethylessigsäure konnten 25 % zurückgewonnen werden.

Das Tertiärbutylcarbinol,[1] ein kristallinischer Körper mit einem pfefferminzartigen, an Pinakolin erinnernden Geruch, zeigte einen Siedepunkt von 113°. Um es auch durch Darstellung eines Derivates zu identifizieren, bereiteten wir davon nach dem Vorschlage Bouveault's[2] den Brenztraubensäure-

---

[1] Dieser Körper wurde zum ersten Male von Tissier durch Reduktion des Trimethylessigsäurechlorids und durch Reduktion des Trimethylacetaldehyds (aus trimethylessigsaurem Baryum durch trockene Destillation gewonnen) dargestellt (A. ch. [6] 29, 340). Neuerdings wurde er auch von Bouveault aus der magnesiumorganischen Verbindung des tertiären Butylchlorids erhalten. Comptes rendus, *138*, 1108.

[2] Comptes rendus, *138*, 985.

ester und stellten dessen Semicarbazon dar. Dessen Schmelzpunkt (168°) stimmte völlig mit dem bereits von Bouveault gefundenen überein.

Das Amin konnten wir durch das Chloroplatinat identifizieren.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{28}N_2PtCl_6$
Pt........	33·24	33·36

Normalamylalkohol aus Normalvaleramid durch Reduktion in Äthylalkohol.

Über das Amid vergleiche man p. 608. Zur Reduktion diente uns wieder der bereits beschriebene Apparat. 25 *g* Normalvaleramid wurden in 270 *g* absoluten Alkohols gelöst und in die zum Sieden erhitzte Lösung sukzessive 45 *g* Natrium, also das Doppelte der theoretischen Menge, eingetragen. Der Alkohol wird stets im Sieden erhalten. Nachdem alles Natrium verbraucht ist, fügt man etwa 200 *g* Wasser hinzu und kocht damit ungefähr eine Stunde lang. Dabei bleiben die mit Salzsäure gefüllten Waschflaschen noch immer vorgeschaltet. Man gießt nun das Reaktionsgemisch in noch mehr Wasser (500 *g*) und setzt so viel Äther zu, daß zwei Schichten entstehen. Die wässerige soll die ätherische an Volumen erheblich übertreffen. In ersterer befinden sich nach gründlichem Schütteln der größte Teil des Äthylalkohols und die Natriumverbindungen, insbesondere die Hauptmenge des valeriansauren Natriums, in letzterer das Amin, der Amylalkohol, wenig Äthylalkohol und eine geringe Menge von Natriumvalerat. Um sicher alles Amin der wässerigen Lösung zu entziehen, schüttelt man sie noch mit mehreren Portionen Äther aus und fügt diesen zur Hauptmenge der ätherischen Lösung hinzu. Letztere wird nun angesäuert und dann mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Dabei geht das Amin quantitativ als Chlorhydrat in die Salzsäure; das im Äther befindliche valeriansaure Natrium gibt

Chlornatrium und Valeriansäure, wovon ersteres in die salzsaure Lösung geht, letztere im Äther verbleibt. Die salzsaure Lösung wird dann mit dem Inhalte der Waschflaschen vereinigt und auf dem Wasserbad eingedampft. Das Aminchlorhydrat wird daraus genau so isoliert, wie dies auf p. 609 beschrieben wurde. Der ätherischen Lösung entzieht man nun noch durch Ausschütteln mit einer kleinen Menge von Natronlauge den Rest der Valeriansäure und fügt deren alkalische Lösung zu der anfangs erhaltenen alkalischen Flüssigkeit hinzu, welche die Hauptmenge des valeriansauren Natriums enthält. Man kann nun daraus durch Ansäuern und Ausäthern die Valeriansäure wiedergewinnen. Die ätherische Lösung enthält jetzt nur noch den Amylalkohol und eine gewisse Quantität Äthylalkohol. Sie wird mit Pottasche sehr gut getrocknet und dann daraus mit Hilfe eines hohen, gut wirkenden Dephlegmators der Äther und die Hauptmenge des Äthylalkohols abdestilliert. Den Rückstand füllt man in einen kleinen Kolben um und destilliert wieder mit Dephlegmator. Man erzielt so eine ganz scharfe Trennung beider Alkohole. Von reinem Normalamylalkohol erhielten wir 10 *g*.

Auf die Gesamtmenge des Amids berechnet, beträgt die Ausbeute an Alkohol 45% der theoretischen, die an Amin 10%. Von der Normalvaleriansäure konnten 16% zurückgewonnen werden.

Sekundärbutylcarbinol aus dem Amide der Methyläthylessigsäure durch Reduktion in Äthylalkohol.

Die Säure wurde durch die Malonsäuresynthese gewonnen. Aus 150 *g* Methyläthylmalonsäure erhielten wir 100 *g* Methyläthylessigsäure. Das Amid wurde daraus wie die Amide der isomeren Säuren bereitet und in guter Ausbeute erhalten. Da bisher in der Literatur noch keine Beschreibung desselben zu finden ist, geben wir seine wichtigsten Eigenschaften an.

Das Amid der Methyläthylessigsäure ist ein weißer kristallinischer Körper von eigenartigem Geruch. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, weniger in Äther, aus dem es umkristallisiert werden kann. Sein Schmelzpunkt beträgt 112°

(korr.), sein Siedepunkt 230° (korr.) unter einem Drucke von 745 *mm*.

Die Reduktion geschah genau so wie die des Normalvaleramids (in äthylalkoholischer Lösung). Wir verwendeten 35 *g* Amid, 64 *g* Natrium und 440 *g* absoluten Alkohol. Bei der Aufarbeitung der Reduktionsprodukte wählten wir versuchsweise einen andern Trennungsgang, der zwar im ganzen umständlicher ist, bei dem aber das Ausäthern erleichtert wird.

Man destilliert nach der Verseifung aus dem Reaktionsgemische die Hauptmenge des Äthylalkohols ab. Dabei geht auch der größte Teil des Amins über. Man tut daher gut, in die Vorlage etwas Salzsäure zu geben. Der Rückstand wird im Wasserdampfstrome solange destilliert, bis das Destillat nicht mehr basisch reagiert. Auch hier kann man Salzsäure in die Vorlage geben. Aus dem Rückstande von der Wasserdampfdestillation kann man durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther die Methyläthylessigsäure wiedergewinnen. Beide Destillate werden nun vereinigt und mehrmals mit Äther extrahiert. Die saure wässerige Lösung enthält dann das Chlorhydrat des Amins; man gibt den Inhalt der Waschflaschen, die bei der Reduktion und Verseifung vorgeschaltet waren, dazu und dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbad ein. Die Isolation des Chlorhydrats geschieht wie beim Normalamylamin. Die ätherische Lösung, die jetzt nur mehr das Sekundärbutylcarbinol neben Äthylalkohol enthält, wird getrocknet und, wie es beim Normalamylalkohol beschrieben wurde, destilliert. Wir erhielten 11 *g* reinen Alkohols.

Die Ausbeute an Alkohol beträgt, auf die Gesamtmenge des Amids bezogen, 37% der theoretischen, die an Amin gegen 12%. Von der Säure konnten über 25% zurückgewonnen werden.

Das Sekundärbutylcarbinol, das den Siedepunkt 126° bis 128° zeigte, wurde wie das Tertiärbutylcarbinol in das Semicarbazon seines Brenztraubensäureesters verwandelt. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung ist 151·5°; da sie noch nicht bekannt ist, so haben wir zu ihrer Identifikation ihren Stickstoffgehalt nach Dumas bestimmt.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{17}O_3N_3$
N........	19·79	19·56

Bemerkenswert ist, daß wir bei dem Versuche, in derselben Substanz den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl zu ermitteln, ganz falsche Zahlen erhielten. Die Kjeldahl'sche Methode scheint also für Semicarbazone nicht anwendbar zu sein.

Vom Amid haben wir ein Chloroplatinat dargestellt; dieses ergab jedoch bei drei Analysen in vollständiger Übereinstimmung einen viel zu hohen Platingehalt (43·43%, 43·72% und 43·80% statt 33·36%). Der gefundene Platingehalt würde ziemlich gut stimmen, wenn man die Verbindung als saures Chloroplatinat formulierte: $C_5H_{11}NH_2$, H_2PtCl_6. Wegen Zeitmangels konnten wir den Grund dieses abweichenden Verhaltens, das die isomeren Amine nicht zeigten, nicht näher verfolgen.

Tertiärbutylcarbinol aus dem Amide der Trimethylessigsäure durch Reduktion in Äthylalkohol.

Die Darstellung der Säure und ihres Amids ist gelegentlich des Reduktionsversuches in oktylalkoholischer Lösung beschrieben worden.

Bei der Reduktion des Trimethylessigsäureamids in Äthylalkohol und bei der Aufarbeitung ihrer Reduktionsprodukte verfuhren wir ebenso wie beim Normalvaleramid. Wir gingen aus von 30 *g* Amid, 55 *g* Natrium (das Doppelte der theoretischen Menge) und 385 *g* Äthylalkohol und erhielten schließlich 4 *g* Tertiärbutylcarbinol. Die Trennung desselben vom Äthylalkohol ließ sich ganz scharf ausführen; es erstarrte schon während der ersten Destillation im Rohre des Kolbens.

Die Ausbeute an Alkohol beträgt somit 15% der theoretischen (bezogen auf die Gesamtmenge des Amids). Sie bleibt also beträchtlich hinter den Ausbeuten zurück, welche die Normalvaleriansäure und Methyläthylessigsäure unter den

gleichen Bedingungen liefern. Hingegen beträgt die Ausbeute an Amin über 15%, ist also sogar etwas größer als bei den Isomeren. Von der Säure konnten 20% zurückgewonnen werden.

Äthylalkohol aus Acetamid.

Bei der Reduktion des Acetamids hatten wir die Wahl zwischen zwei Lösungsmitteln: Amylalkohol und Oktylalkohol. Obgleich letzterer wegen des größern Abstandes seines Siedepunktes von dem des Äthylalkohols der geeignetere gewesen wäre, verwendeten wir doch den Amylalkohol in der Absicht, die Angaben Guerbet's, der gleichfalls Acetamid in amylalkoholischer Lösung mit Natrium reduziert hat,[1] auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Guerbet hatte nämlich als einziges Reduktionsprodukt das Äthylamin gefunden und dafür eine 39prozentige Ausbeute angegeben (8 *g* Äthylaminchlorhydrat aus 15 *g* Acetamid). Guerbet übersah die Bildung des Äthylalkohols und glaubte, in der von ihm studierten Reaktion eine allgemeine Methode zur Darstellung von Aminen gefunden zu haben.

Diese Angaben stehen natürlich im Widerspruche mit dem von uns beobachteten Verhalten der Fettsäuren, welche entweder gar kein Amin liefern oder doch in geringerer Ausbeute als den zugehörigen Alkohol (ausgenommen die Trimethylessigsäure). Es war daher sehr unwahrscheinlich, daß das Acetamid nur Amin bei der Reduktion liefern sollte.

Bei der Ausführung des Versuches hielten wir nahezu dieselben Bedingungen wie Guerbet ein. Wir nahmen auf je 10 *g* Amid 32 *g* Natrium, während Guerbet auf je 10 *g* Amid 40 *g* Natrium verwendet hat. Wir benützten wieder den gleichen Apparat wie bei der Reduktion der Valeramide, da wir auch das Äthylamin quantitativ bestimmen wollten, das als Gas mit dem Wasserstoff entweicht. 50 *g* sorgfältig durch Destillation gereinigtes Acetamid wurden in 1600 *g* Amylalkohol gelöst, dieser zum Sieden erhitzt und dann allmählich 160 *g* Natrium eingetragen, also das Doppelte der theoretischen Menge. Nach

[1] Bull. soc. chim. [3], 21, 778. Chem. Zentralblatt, 1899, II, 703.



dem Verschwinden des Natriums läßt man das Reaktionsgemisch sich abkühlen, fügt etwa 1·6 *kg* Wasser hinzu und kocht mehrere Stunden lang, um unverändertes Acetamid zu verseifen. Während der Verseifung sind wie bei der Reduktion mehrere mit verdünnter Salzsäure gefüllte Waschflaschen an den Rückflußkühler angeschaltet. Nach vollendeter Verseifung werden etwa 600 cm^3 des aus zwei Schichten bestehenden Gemisches in eine Vorlage abdestilliert. Auch das Destillat besteht aus zwei Schichten. Man fügt dazu viel Pottasche, um den Äthylalkohol aus der wässerigen Schichte auszusalzen, und hebt dann die obere, amylalkoholische Schichte ab. Diese wird sorgfältig mit geschmolzener Pottasche getrocknet und dann daraus mit Hilfe eines guten Dephlegmators etwa ein Drittel abdestilliert. Indem wir dieses Destillat mehrmals fraktionierten, konnten wir schließlich 14 *g* von sehr reinem Äthylalkol isolieren, der einen Siedepunkt von genau 78° zeigte.

In der Hauptmenge des ursprünglichen Gemisches, woraus die 600 cm^3 abdestilliert wurden, befindet sich die unveränderte Essigsäure als Natriumacetat. Um ihre Menge zu bestimmen, hebt man den Amylalkohol ab, säuert die wässerige Lösung mit Schwefelsäure an und destilliert solange mit Wasserdampf, als das Destillat noch sauer reagiert. Im Destillat kann man dann die Menge der Essigsäure durch Titration ermitteln. Den von der wässerigen Lösung abgehobenen Amylalkohol haben wir getrocknet und destilliert, um eventuell entstandene hochsiedende Produkte zu finden. Es blieben jedoch nur 8 *g* eines nicht definierbaren harzigen Rückstandes.

Das Äthylamin findet sich im Inhalte der Waschflaschen als Chlorhydrat. Man dampft seine salzsaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein und verfährt bei der Isolation des Amins genau so, wie wir es beim Normalamylamin beschrieben haben.

Erwähnt muß werden, daß wir uns bei der Isolation des durch Reduktion gewonnenen Äthylalkohols nicht etwa durch einen Äthylalkoholgehalt des Amylalkohols täuschen ließen. Es wurde sorgfältig fraktionierter Amylalkohol verwendet und wir haben überdies versucht, aus einem ebenso großen Quantum

desselben, wie es bei der Reduktion zur Anwendung kam, in einer der beschriebenen Isolation des Äthylalkohols ganz analogen Weise einen niedrig siedenden Vorlauf abzudestillieren. Ein solcher war aber durchaus nicht zu erhalten und unser Resultat ist daher ganz einwandfrei, besonders da wir den zum Kontrollversuche benützten Amylalkohol derselben Vorratsflasche entnahmen wie den zur Reduktion verwendeten.

Das Acetamid liefert somit bei der Reduktion mit Natrium in amylalkoholischer Lösung Äthylalkohol in einer Ausbeute, die 36% der theoretischen erreicht. Guerbet hat also den Alkohol übersehen. Was nun das Äthylamin betrifft, das nebenbei entsteht, so konnten wir nur eine geringere Ausbeute konstatieren als Guerbet, nämlich bloß 9%. Von der Essigsäure konnten 25% zurückgewonnen werden.

Den Äthylalkohol haben wir auch durch das Semicarbazon seines Brenztraubensäureesters identifiziert. Dieses schmilzt bei 202·5° (korr.); da es noch nicht bekannt ist, so bestimmten wir seinen Stickstoffgehalt nach Dumas.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}O_3N_3$
N	23·31	24·31

Zusammenfassung unserer Resultate.

Sämtliche Amide der Fettsäuren lassen sich zu Alkoholen reduzieren. Die Ausbeuten schwanken im allgemeinen zwischen 30% und 45% der theoretischen. Bei den höchsten Gliedern der Fettsäurereihe ist der Alkohol das einzige Reduktionsprodukt, bei den mittlern und niedrigen bildet sich daneben auch das entsprechende Amin, und zwar wächst dessen Menge bei abnehmender Größe des Moleküls, ohne aber die Menge des Alkohols zu übertreffen. Etwas abweichend scheinen sich die Säuren mit tertiärem Radikal zu verhalten, von denen allerdings nur die Trimethylessigsäure untersucht wurde. Diese gab abnorm wenig Alkohol, dagegen auffällig viel Amin. Ein Teil des Amids entgeht stets der Reduktion und kann in Form von

freier Säure regeneriert werden. Die Menge schwankt zwischen 20 bis 60% des Ausgangsmaterials.

Andere Produkte als Alkohole und Amine konnten nicht mit Sicherheit beobachtet werden; insbesondere bilden sich keine Glykole, wie solche nach Bouveault[1] bei der Reduktion der Fettsäureester neben den Alkoholen entstehen.

Als Lösungsmittel empfiehlt sich in allen Fällen, wo der entstehende Alkohol höher als bei 170° siedet, der Amylalkohol; zur Darstellung von Alkoholen, deren Siedepunkte zwischen 170° und zirka 110° liegen, eignet sich der Äthylalkohol und für solche von noch niedrigerem Siedepunkte kommen wieder höher siedende Lösungsmittel, wie sekundärer Oktylalkohol und Amylalkohol, in Betracht.

Die passendste Natriummenge schwankt zwischen dem Doppelten (bei den niedrigen Fettsäuren) und dem Vierfachen (bei den hohen Fettsäuren) der theoretischen Menge. Das Natrium wird am besten sukzessive in den siedenden Alkohol eingetragen; das umgekehrte Verfahren, die alkoholische Lösung des Amids zum Natrium fließen zu lassen, haben wir als weniger vorteilhaft befunden. Die Verfahren bei der Reduktion und bei der Aufarbeitung der Produkte sind je nach der Molekulargröße der Säure verschiedene. Gewöhnlich wird man mit den fünf Vorschriften, die wir für die Palmitinsäure, Laurinsäure (in Amylalkohol), Önanthylsäure, Normalvaleriansäure (in Äthylalkohol) und Essigsäure aufgestellt haben, auskommen.

In der folgenden Tabelle stellen wir übersichtlich die Resultate unserer Versuche in der Fettsäurereihe zusammen.

Die Reduktion der Säureamide eignet sich mithin vorzüglich als allgemeine Darstellungsmethode für primäre Alkohole der Fettreihe und macht viele derselben, die bisher nur schwierig und umständlich zu erhalten waren, zu leicht zugänglichen Substanzen. In vielen Fällen lassen sich diese Alkohole, wie Bouveault gezeigt hat,[2] auch noch durch Reduktion der Fettsäureester darstellen; diese Methode ist aber

[1] Comptes rendus, *136*, 1676.

[2] Comptes rendus, *136*, 1676; *137*, 60; *137*, 328.



nicht so allgemein anwendbar wie die Reduktion der Amide; sie versagt insbesondere bei allen Säuren mit geringer Kohlenstoffatomzahl, da deren Ester durch Natriumäthylat kondensiert werden. Was schließlich die Ausgangsmaterialien betrifft, so sind die Amide bei der Einfachheit und Ergiebigkeit der Aschan'schen Methode wenigstens ebenso leicht zu erhalten wie die Ester.

Säure		Ausbeute an Alkohol	Ausbeute an Amin	Gesamtmenge der Reduktionsprodukte	Zurückgewonnene Säure	Lösungsmittel
Palmitinsäure		38%	—	38%	60%	Amylalkohol
Laurinsäure		30	1%	31	50	Amylalkohol
Önanthylsäure		30	6	36	32	Amylalkohol
Normalvaleriansäure	I.	12	20	32	20	Oktylalkohol
	II.	45	10	55	16	Äthylalkohol
Methyläthylessigsäure		37	12	49	25	Äthylalkohol
Trimethylessigsäure	I.	8	35	43	25	Oktylalkohol
	II.	15	15	30	20	Äthylalkohol
Essigsäure		36	9	45	25	Amylalkohol

Unsere Untersuchungen haben nunmehr auch von andrer Seite ihre Bestätigung erfahren. Ein halbes Jahr nach dem Erscheinen der Arbeit Scheuble's über das Sebacinsäureamid und 14 Tage nach der Publikation des ersten Teiles dieser Arbeit veröffentlichte nämlich Bouveault eine Notiz[1] über die Reduktion dreier Säureamide (der Amide der Capronsäure,

[1] Comptes rendus, *138*, 148.

Pelargonsäure, Phenylessigsäure), die er in Gemeinschaft mit L. Blanc ausgeführt hat. Wir waren von der Übereinstimmung seiner Resultate mit den unsrigen sehr angenehm berührt. Auf eine persönliche Anfrage hin war Herr Prof. Bouveault so liebenswürdig, uns mitzuteilen, daß er von unserm Wunsche, die Reduktion der Säureamide uns vorzubehalten, keine Kenntnis hatte und gerne bereit sei, die Fortsetzung der Arbeit uns zu überlassen.

Der dritte Teil dieser Arbeit wird die bereits begonnenen Untersuchungen über eine weitere Gruppe von Amiden enthalten.

Studien über Monojodphenylharnstoffe

(I. Mitteilung)

von

Richard Doht.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1904.)

Von Halogensubstitutionsprodukten des Monophenylharnstoffs sind bis jetzt nur Bromsubstitutionsprodukte bekannt, und zwar der *p*-Bromphenylharnstoff,[1] ein Di-[2] und ein Tribromphenylharnstoff.[3]

Zum Gegenstand meiner Untersuchung machte ich die Monojodsubstitutionsprodukte des Phenylharnstoffs. Ich studierte deren Verhalten bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid sowie von siedendem Anilin und die Acetylprodukte der drei Monojodphenylharnstoffe.

Als Ausgangsmaterial wurde der einmal aus Wasser umkristallisierte Phenylharnstoff verwendet, den man erhält, wenn man in eine filtrierte Lösung von 100 *g* salzsauren Anilin unter Umrühren eine filtrierte Lösung von 63 *g* Kaliumcyanat einfließen läßt, den entstehenden Kristallbrei absaugt, einmal mit verdünnter Salzsäure und zweimal mit kaltem Wasser wäscht.

Aus Wasser umkristallisiert, schmilzt der Phenylharnstoff bei 147° C.

---

[1] Berl. Ber., *24*, 4172.

[2] Berl. Ber., *25*, 62.

[3] Berl. Ber., *25*, 63.

Ein Versuch, der erkennen ließ, daß die Jodierung des Phenylharnstoffs sehr rasch und glatt verlaufe, wenn man das Jod in statu nascendi auf denselben einwirken läßt, bewog mich, dieselbe in dieser Weise durchzuführen. Um mit Jod in statu nascendi zu jodieren, löst man Jodkalium und Kaliumjodat in Wasser, fügt die zu jodierende Substanz hinzu und säuert hierauf an.

Dieses Verfahren auf den Monophenylharnstoff angewendet, liefert ein Monojodsubstitutionsprodukt. Der Verlauf des Prozesses läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$3CO\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + KJO_3 + 2KJ + 3HCl = 3CO\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_4J\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 3KCl + 3H_2O.$$

Auf Grund dieser Gleichung wurden auch die Gewichtsverhältnisse der in Reaktion tretenden Körper gewählt.

20 *g* Monophenylharnstoff, 10·5 *g* Kaliumjodat und 17 *g* Jodkalium werden in 800 cm^3 siedenden Wassers gelöst und zu dieser Lösung unter fortwährendem Kochen und kräftigem Umschütteln 150 cm^3 Salzsäure ($D = 1·19$) zugefügt.

Nach 2 bis 3 Minuten beginnt eine reichliche Aussscheidung von Jodphenylharnstoff, der in Form von glänzenden Blättchen ausfällt. Die Ausbeute ist bei vollständiger Abkühlung nahezu quantitativ.

Der rohe Jodphenylharnstoff, der von anhängendem Jod braun gefärbt erscheint, wird abgesaugt und mit verdünnter Jodkaliumlösung und Wasser gewaschen. 20 *g* Monophenylharnstoff liefern 35 *g* jodiertes Produkt gegenüber der theoretischen Menge von 38 *g*.

Um die oben erwähnte teilweise Jodausscheidung, welche die Braunfärbung des Jodphenylharnstoffs bewirkt, zu vermeiden, wurde versucht, die Jodierung bei 80° C. durchzuführen. Es erfolgte jedoch hiebei nur reichliche Jodausscheidung ohne die geringste Bildung von Jodphenylharnstoff. Auch nachträgliches Kochen führte nicht zum Ziele.

Der rohe, mit Jodkalium und Wasser gewaschene Jodphenylharnstoff wird aus viel siedendem Wasser umkristallisiert

und bildet dann zarte weiße Kristalle, welche sich bei mikroskopischer Betrachtung als rechtwinkelige, monokline Blättchen, gestreckt nach der Orthoachse erkennen lassen. Die Achsenebene steht senkrecht auf die Längsrichtung, kleiner Achsenwinkel, die Doppelbrechung ist infolgedessen bald stark, bald schwach.

Ein konstanter Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden, da ein und dasselbe Produkt den Schmelzpunkt von 288°, 295° und selbst 300° C. zeigte. Auch die Bestimmung des Schmelzpunktes im zugeschmolzenen Röhrchen ergab keine übereinstimmenden Werte.

Monojodphenylharnstoff ist in siedendem Wasser, Alkohol und Aceton löslich; schwerer löst sich derselbe in Äther, Essigäther oder Benzol. Zum Umkristallisieren eignet sich am besten Wasser.

Die Analyse des zweimal aus Wasser umkristallisierten Jodphenylharnstoffs ergab nachfolgende Werte:

I. 0·2705 *g* bei 100° C. getrocknete Substanz gaben 0·3171 *g* Kohlensäure und 0·0675 *g* Wasser.

II. 0·2687 *g* Substanz gaben 0·3148 *g* Kohlensäure und 0·0668 *g* Wasser.

III. 0·1352 *g* Substanz lieferten 12·8 cm^3 Stickstoff bei einem Barometerstande von 742 *mm* und 19° C.

IV. Die Halogenbestimmung, welche durch Glühen der Substanz mit Ätzkalk und Fällung des Halogencalciums ausgeführt wurde, ergab bei Anwendung von 0·3071 *g* des Produktes 0·2757 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_7H_7N_2OJ$
	I.	II.	III.	IV.	
C	31·98	31·96	—	—	32·06
H	2·77	2·76	—	—	2·67
N	—	—	10·81	—	10·69
J	—	—	—	48·48	48·48

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß das erhaltene Produkt der einfach jodierte Monophenylharnstoff ist und ihm die Formel $NH_2 . CO . NHC_6H_4J$ zukommt.

In der Annahme, daß die Substitution in der Parastellung erfolgt, stellte ich den Parajodphenylharnstoff aus *p*-Jodanilin und Kaliumcyanat her.

Das Parajodanilin wurde nach der Vorschrift A. W. Hofmann's[1] durch direkte Jodierung von wasserfreiem Anilin dargestellt, wobei sich zunächst das jodwasserstoffsaure Jodanilin bildet.

Dieses wurde dann in das chlorwasserstoffsaure Salz übergeführt. Nach Hofmann soll man nun wiederholt umkristallisieren und schließlich die letzten Jodreste durch Kochen mit Spodium entfernen. Zweckmäßiger ist es aber, die letzten Reste von Jod mit schwefliger Säure zu beseitigen.

Das salzsaure Salz wird hierauf mit starkem Ammoniak zerlegt, wobei man die freie Base erhält, die nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt von 63° zeigt.

Das so erhaltene Parajodanilin wurde in folgender Weise in den Parajodphenylharnstoff übergeführt.

45 *g* Parajodanilin wurden in 60 *g* Eisessig gelöst und unter gutem Umrühren 80 *g* Kaliumcyanat eingetragen, wobei die Masse schließlich erstarrt. Hierauf wurde im Dampfstrome destilliert, um unverändertes Jodanilin abzutreiben und der Inhalt des Destillationskolbens abgesaugt. Zweimal aus Wasser umkristallisiert, erhält man weiße Nädelchen, welche bei optischer Prüfung genau dasselbe Verhalten zeigen, wie es bei dem durch direkte Jodierung von Monophenylharnstoff erhaltenem Produkte beschrieben wurde. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigten sich dieselben Unregelmäßigkeiten, wie sie früher erwähnt wurden.

Die analytische Untersuchung der Substanz ergab folgende Werte:

I. 0·223 *g* der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·2619 *g* Kohlensäure und 0·0541 *g* Wasser.

---

[1] Liebig's Annalen, *67*, 61 ff.

II. 0·1407 *g* Substanz lieferten 13·2 cm^3 Stickstoff bei 750 *mm* und 21° C.

III. 0·2101 *g* gaben 0·1890 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_7N_2OJ$
	I.	II.	III.	
C	32·03	—	—	32·06
H	2·70	—	—	2·67
N	—	10·75	—	10·69
J	—	—	48·60	48·48

Da weder bei dem einen, noch bei dem andern Produkt ein konstanter Schmelzpunkt gefunden werden konnte, versuchte ich, die Identität der beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Körper dadurch nachzuweisen, daß ich beide einer Acetylierung unterwarf.

Hiebei entstand aber nicht das Acetylprodukt des Jodphenylharnstoffs, sondern Parajodacetanilid. Es wurde hiezu wie folgt verfahren.

10 *g* *p*-Jodphenylharnstoff einerseits und 10 *g* des Jodierungsproduktes des Phenylharnstoffs andrerseits wurden parallel mit je der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid durch 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit wurde der größte Teil des Essigsäureanhydrids im Vakuum abdestilliert und der Rest des Anhydrids durch wiederholtes Eindampfen mit Alkohol entfernt.

Das zurückbleibende Reaktionsprodukt wurde nach dem Trocknen wiederholt aus siedendem Wasser umkristallisiert, bis ein konstanter Schmelzpunkt erreicht wurde, was nach drei- bis viermaliger Kristallisation der Fall war. Beide Körper zeigten nun den gleichen Schmelzpunkt von 181° C. und die optische Untersuchung der Kristalle ergab, daß dieselben monoklin, gestreckt nach der Orthoachse sind.

Die Verbrennungen und Halogenbestimmungen der beiden Acetylprodukte ergaben folgende Resultate.

A. Acetylprodukt, erhalten aus dem jodierten Monophenylharnstoff.

I. 0·2970 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4001 *g* Kohlensäure und 0·0839 *g* Wasser.

II. 0·3551 *g* lieferten 17·4 cm^3 Stickstoff bei einem Barometerstande von 730 *mm* und bei 17° C.

III. 0·2629 *g* Substanz gaben bei der Halogenbestimmung 0·2373 *g* Jodsilber.

IV. 0·2058 *g* des Acetylproduktes gaben nach der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure Essigsäure,[1] welche 8·1 cm^3 Kalilauge vom Titer 0·005612 *g* KOH zur Neutralisation verbrauchte.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für C_8H_8NOJ
	I.	II.	III.	IV.	
C	36·73	—	—	—	36·78
H	3·13	—	—	—	3·07
N	—	5·55	—	—	5·37
J	—	—	48·77	—	48·66
C_2H_3O	—	—	—	16·9	16·5

B. Acetylprodukt, erhalten aus dem synthetisch dargestellten Parajodphenylharnstoff.

I. 0·3133 *g* der bei 100° C. getrockneten Substanz lieferten 0·4221 *g* Kohlensäure und 0·0872 *g* Wasser.

II. 0·2501 *g* gaben 12·5 cm^3 Stickstoff bei 728 *mm* Druck und 17° C.

III. 0·2511 *g* Substanz gaben bei der Halogenbestimmung 0·2271 *g* Jodsilber.

IV. 0·2224 *g* Substanz gaben nach der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure Essigsäure, welche 8·65 cm^3 Kalilauge vom Titer 0·005612 *g* KOH zur Neutralisation brauchte.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 659 (1897).

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für C_8H_8NOJ
	I.	II.	III.	IV.	
C	36·74	—	—	—	36·78
H	3·09	—	—	—	3·07
N	—	5·63	—	—	5·37
J	—	—	48·86	—	48·66
C_2H_3O	—	—	—	16·7	16·5

Aus diesen Analysen geht deutlich hervor, daß das entstandene Acetylprodukt nicht der Acetyl-para-Jodphenylharnstoff sein kann, weil dieser unter Zugrundelegung der Formel $(C_2H_3O)HN.OC.NHC_6H_4J$ (NH : J = 1 : 4) folgende prozentische Zusammensetzung besitzt

C	35·53 %
H	2·96
N	9·21
J	41·78
C_2H_3O	14·1

Als naheliegendste Spaltung war daher jene anzunehmen, daß aus dem Jodphenylharnstoff bei der Einwirkung von siedendem Essigsäureanhydrid Parajodacetanilid entstehe, was auch mit den Resultaten der Analyse übereinstimmt und durch den richtigen Schmelzpunkt des *p*-Jodacetanilids[1] bestätigt wird.

Herr Dr. C. Hlawatsch hatte die Freundlichkeit, einige größere Kristalle des Parajodacetanilids zu messen, wofür ich ihm meinen Dank ausspreche. Er teilt hierüber nachfolgendes mit:

»Die Kristalle von Parajodacetanilid, welche Körner dargestellt hatte, waren von Sansoni[2] gemessen worden. Nach seiner Zeichnung waren sie nach der Prismenachse dicksäulenförmig. Die von mir untersuchten Kristalle wichen

---

[1] Gazetta chimica, XVII, 490; Berl. Ber., *11*, 108.

[2] Atti d. Soc. Ital. d. Sc. natur., 30. Bd., 1887; Ref. Zeitschr. für Krist., 1887, 19. Bd., 103.

zunächst von jenen Sansoni's durch ihre Ausbildung (gestreckt nach der *b*-Achse) ab. Da die Messungen einigermaßen von jenen Sansoni's differieren, so seien sie hier angegeben und auch die Elemente neu berechnet. Sansoni hat, nach seiner Winkeltabelle zu urteilen, nur wenige (etwa vier) Kristalle gemessen, während von den vorliegenden Kristallen, da die Winkel insbesondere bei den Pyramiden und Prismen ziemlich stark schwankten, 18 gemessen wurden. Deshalb wurden für die Berechnung der Winkeltabelle die neuen Elemente bevorzugt.

Die Messung geschah am Goldschmidt'schen zweikreisigen Goniometer; wegen der Ausbildung wurde die Orthodomenzone polar gestellt.

Nr.	Buchstabe	Symbol	Zahl der gemessenen Flächen	Gemessene Winkel		Mittlerer Fehler		Berechnete Winkel	
				φ	ρ	φ	ρ	φ	ρ
1	*b*	010	16	—	0 [1]	—	—	—	0
2	*a*	100	36	89°59½'	90°00'	5	2	90°00' [1]	90° 00'
3	*c*	001	36	26 51 [1]	90 00½	13	6	26 51 [1]	90 00
4	*n*	110	28	90 02	35 10½	17	11	90 00	35 09·2
5	*m*	210	—	—	—	—	—	—	—
6	*e*	201	2	57 08	90 14	6	14	57 13·7	90 00
7	*o*	$\bar{2}01$	27	28 22½	89 59½	10	9	28 24·6	90 00
8	*d*	011	34	26 51	56 26½	20	16	26 51	56 26½
9	*p*	$\bar{2}11$	1	29 51	53 55	—	—	28 24·6	56 48·9

Zu 5. War an keinem der Kristalle ausgebildet.
Zu 9. Also fraglich.
[1] Ausgangswerte der Rechnung.

Die Buchstabenbezeichnung wurde analog derjenigen Sansoni's in seiner Originalarbeit gewählt, da die Änderung desselben im Referat leicht Verwechslungen hervorrufen kann.

a war meist breit ausgebildet, ihm zunächst kam *c*, *o* wurde nicht an allen Kristallen beobachtet, *e* nur an zweien,

p mit nur einer Fläche an einem Kristalle. Vor der Kenntnis von Sansoni's Arbeit war für die Berechnung eine andere Aufstellung gemacht worden, um die große Annäherung an die rhombische Symmetrie darzulegen.

Nach dieser erhalten die Flächen folgende Indices:

$$b = 010,\ a = 100,\ c = \bar{1}01,\ e = \bar{3}01$$
$$o = 101,\ d = \bar{1}11,\ m = 110,\ p = 111.$$

Danach sind die Achsenelemente:

$a = 1 \cdot 4203$	$\lg a = 0 \cdot 15238$	$\lg a_0 = 0 \cdot 28109$	$\lg p_0 = 9 \cdot 71891$	$a_0 = 1 \cdot 9103$	$p_0 = 0 \cdot 5235$
$c = 0 \cdot 7435$	$\lg c = 9 \cdot 87129$	$\lg b_0 = 0 \cdot 12871$	$\lg q_0 = 9 \cdot 87122$	$b_0 = 1 \cdot 3450$	$q_0 = 0 \cdot 7434$
$\mu_{180-\beta} = 89° 00^1/_2'$	$\lg k = \lg \sin \mu = 9 \cdot 99993$	$\lg e = \lg \cos \mu = 8 \cdot 23874$	$\lg \frac{p_0}{q_0} = 9 \cdot 84769$	$k = 0 \cdot 9998$	$e = 0 \cdot 0173$

In Sansoni's Aufstellung:

$a = 1 \cdot 5916$	$a' = 1 \cdot 5954$	$p_0 = 0 \cdot 46713$
$c = 0 \cdot 7435$	$c' = 0 \cdot 7415$	$q_0 = 0 \cdot 66336$
$\mu = 63°09'$	$\mu'_\beta = 62°47'$	$\frac{p_0}{q_0} = 0 \cdot 70418$

a', c', μ' sind die von Sansoni berechneten Werte.

Die Tabelle der Positionswinkel ist:

Nr.	Buchstabe	Symbol	φ	ρ	ξ_0	η_0	ξ	η	x' $\left(\frac{x}{y}\right.$ für Prismen$\left.\right)$	y'	d'
1	*b*	010	0°	90°00'	0°00'	90°00'	0°00'	90°00'	0	∞	∞
2	*a*	100	90°00'	90 00	90 00	0 00	90 00	0 00	∞	0	∞
3	*c*	001	90 00	26 51	26 51	0 00	26 51	0 00	0·5062	0	0·5062
4	*n*	110	35 09·2	90 00	90 00	90 00	35 09·2	54 50·8	0·7042	—	∞
5	*m*	210	54 37·4	90 00	90 00	90 00	54 37·4	35 22·6	1·4084	—	∞
6	*e*	201	90 00	57 13·7	57 13·7	0 00	57 13·7	0 00	1·5534	0	1·5534
7	*o*	$\bar{2}01$	90 00	28 24·6	—28 24·6	0 00	—28 24·6	0 00	—0·5409	0	0·5409
8	*d*	011	34 15	41 58·3	+26 51	36 37·9	22 06·6	33 33½	0·5602	0·7435	0·8995
9	*p*	$\bar{2}11$	—36 02·1	42 35·9	—28 24·6	36 37·9	—23 27·9	33 11·1	0·5409	0·7435	0·9195

Endlich sei noch eine Zusammenstellung einiger berechneter Kantenwinkel nebst den Messungen und Berechnungen Sansoni's gegeben.

Kantenwinkel.

Buchstabe	Symbol	Hlawatsch berechnet	Sansoni berechnet	Sansoni gemessen
a : *c*	100 : 001	63° 09'	62° 47'	62° 54'
a : *e*	100 : 201	32 46·3	32 40	32 44
a : *d*	100 : 011	67 53·4	—	67 33
b : *n*	010 : 110	35 09·2	(35 10 $^1/_2$)	—
c : *o*	001 : $\bar{2}$01	55 15·6	55 11	55 15
c : *n*	001 : 110	74 55·6	74 43	74 06
o : *n*	$\bar{2}$01 : 110	74 06·1	—	—
d : *d'*	011 : 0$\bar{1}\bar{1}$	67 07	—	66 48
d : *o*	011 : $\bar{2}$01	61 39·1	61 32'	61 39
d : *n*	011 : 110	48 02·1	47 56	48 03 $^1/_2$
d : *n'*	011 : $\bar{1}\bar{1}$0	76 23·6	—	—
p : *p'*	$\bar{2}$11 : $\bar{2}\bar{1}$1	66 22·2	—	—

Auffallend ist die Annäherung von Sansoni's gemessenen Winkeln an die neu berechneten, gegenüber seinen Berechnungen. Vielleicht liegt bei 001 : 110 eine Verwechslung vor.

Die Spaltbarkeit nach 201 war nicht bemerkt worden, die optischen Eigenschaften stimmten bis auf die Farben, indem die mir vorliegenden Kristalle weiß waren.

Ätzversuche mit Alkohol ergaben auf 100 monosymmetrische Figuren; die Kristalle gehören somit wahrscheinlich der prismatischen Klasse des monoklinen Systems an.«

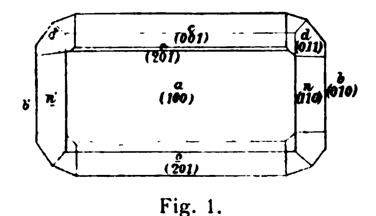


Fig. 1.

Wie schon v. Pechmann und Schmitz[1] gefunden haben, entsteht aus Diphenylharnstoff, bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, Acetanilid, wobei von Anfang an Kohlensäureentwicklung auftrat.

Ein Versuch, den ich in dieser Richtung anstellte, indem die Acetylierung des Parajodphenylharnstoffs so vorgenommen wurde, daß eventuell entweichende Kohlensäure aufgefangen werden konnte, zeigte denn auch, daß schon bei Beginn des Erwärmens mit Essigsäureanhydrid reichlich Kohlensäure entwich. Die Gasentwicklung ist in 2 bis 3 Stunden vollständig beendet, was zugleich den Endpunkt der Reaktion anzeigt.

Der zu diesem Zwecke durchgeführte quantitative Versuch wurde analog der Kohlensäurebestimmung in Mineralien ausgeführt und die entweichende Kohlensäure in gewogenen Natronkalkröhren aufgefangen.

6·54 *g* Jodphenylharnstoff lieferten bei zweistündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid 1·0031 *g* Kohlensäure. Nimmt man die folgende Reaktionsgleichung an,

$$CO\begin{cases} NH.C_6H_4J \\ NH_2 \end{cases} + O\begin{cases} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{cases} = C_6H_4JNH.C_2H_3O + CH_3CONH_2 + CO_2$$

so entstünden aus 262 *g* des Harnstoffes 44 *g* Kohlensäure, das entspricht 16·79 %, während durch den Versuch 15·34 % tatsächlich gefunden wurden.

Nach obiger Gleichung entsteht außer dem *p*-Jodacetanilid und Kohlensäure auch noch Acetamid, welches aber durch den Überschuß an Essigsäureanhydrid in das Diacetamid übergeführt wird.[2]

$$\begin{matrix} CH_3CONH\,H \\ CH_3CONH\,H \end{matrix} + O\begin{cases} OC-CH_3 \\ OC-CH_3 \end{cases} = 2\,NH(C_2H_3O)_2 + H_2O.$$

[1] Berl. Ber., *31*, 337.

[2] Berl. Ber., *23*, 2395 ff.

Es wurde nun versucht, auch dieses zu isolieren und nach der Vorschrift von Hentschel verfahren.[1] Hiebei konnte eine kleine Menge eines bei 78° schmelzenden Körpers erhalten werden, der die Eigenschaften des Diacetamids zeigte.

Es läßt sich demnach der Gesamtverlauf des Prozesses durch folgendes Formelbild darstellen:

$$
\begin{array}{ccccc}
 & NHC_6H_4J & & C_2H_3O & \\
 & | & & | & \\
 & CO & & O & \\
 & | & & | & \\
\left.\begin{array}{l} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{array}\right> O & \begin{array}{c} H{-}N{-}H \\ H{-}N{-}H \end{array} & + & \begin{array}{c} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{array} & = 2\,C_6H_4JNH(C_2H_3O) \\
 & | & & | & \\
 & CO & & O & \\
 & | & & | & \\
 & NHC_6H_4J & & C_2H_3O & \\
\end{array}
$$

$$+ 2\,NH(C_2H_3O)_2 + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Da bei der Einwirkung von Kaliumcyanat auf Parajodanilin der Parajodphenylharnstoff erhalten worden war, wurde versucht, in analoger Weise den Ortho- und Metajodphenylharnstoff aus den dazugehörigen Aminen darzustellen.

Darstellung des Orthojodphenylharnstoffs aus Orthojodanilin.

Das Orthojodanilin wurde durch Reduktion des *o*-Nitrojodbenzols erhalten. Nach F. Ullmann[2] diazotiert man *o*-Nitranilin und läßt die Lösung des so erhaltenen Diazokörpers in eine auf 40° C. erwärmte Jodkaliumlösung einfließen. Das *o*-Nitrojodbenzol scheidet sich beim Erkalten als fester brauner Kristallkuchen ab.

Das *o*-Nitrojodbenzol wird nun mit der zehnfachen Menge Eisenvitriollösung, der man bis zum deutlichen Geruch nach Ammoniak Salmiakgeist zusetzt, durch acht- bis zehnstündiges

[1] Berl. Ber. *23*, 2395 ff.

[2] Berl. Ber., *29*, 1880.

Digerieren am Wasserbade reduziert.[1] Man zieht das entstandene *o*-Jodanilin mit Äther aus und reinigt es durch Destillation im Dampfstrome. Es bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 57°.

45 *g* vom dem so erhaltenen *o*-Jodanilin wurden in 60 *g* Eisessig gelöst und unter Wasserkühlung 80 *g* Kaliumcyanat eingetragen. Der ausgeschiedene Kristallbrei wurde im Dampfstrome zur Vertreibung nicht angegriffenen Amins destilliert und der Rückstand nach dem Absaugen aus Wasser umkristallisiert.

Man erhält nach zweimaliger Kristallisation rechtwinkelige, das Licht parallel der Längsrichtung auslöschende Nadeln vom Schmelzpunkt 197 bis 198° C. Die Ausbeute beträgt 88% der theoretischen.

Der *o*-Jodphenylharnstoff löst sich in Wasser und Alkohol sowie in Aceton ziemlich leicht, schwer in Äther oder Benzol; bei der Analyse gab er folgende Zahlenwerte:

I. 0·1984 *g* des bei 100° getrockneten Produktes lieferten bei der Verbrennung 0·2341 *g* Kohlensäure und 0·0481 *g* Wasser.

II. 0·1511 *g* Substanz gaben 14·3 cm^3 Stickstoff bei einem Barometerstand von 742 *mm* und 19° C.

III. 0·2111 *g* lieferten 0·1898 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_7N_2OJ$
	I.	II.	III.	
C	32·19	—	—	32·06
H	2·69	—	—	2·67
N	—	10·80	—	10·69
J	—	—	48·58	48·48

Der so erhaltene *o*-Jodphenylharnstoff wurde nun mit dem zehnfachen Gewicht Essigsäureanhydrid 3 Stunden gekocht und weiter genau so verfahren, wie es bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *p*-Jodphenylharnstoff der Fall war.

[1] Gazetta chimica, XVII, 187.

Nach zweimaliger Kristallisation aus Wasser erhält man rechteckige, vermutlich monokline Kristalle, gestreckt zu der Orthoachse, das Licht gerade auslöschend, vom Schmelzpunkt 109 bis 110° C.

Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem von Körner und Wender[1] für das *o*-Jodacetanilid angegebenen überein und bestätigte auch die Stickstoffbestimmung die Identität, indem 0·1892 *g* Substanz 9·2 *cm*³ Stickstoff bei 730 *mm* und 17° C. lieferten.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_8H_8NOJ
N	5·50	5·37

Darstellung von *m*-Jodphenylharnstoff aus *m*-Jodanilin.

m-Jodphenylharnstoff wurde synthetisch aus *m*-Jodanilin dargestellt, welches man auf dieselbe Weise wie das *o*-Jodanilin durch Reduktion des *m*-Nitrojodbenzols[2] mit Eisenvitriol in ammoniakalischer Lösung erhält.

40 *g* des *m*-Jodanilins wurden in 60 *g* Eisessig gelöst und 70 *g* Kaliumcyanat zugefügt. Darauf wurde das unveränderte Amin mit Dampf abgetrieben und das Reaktionsprodukt durch wiederholte Kristallisation gereinigt. Die Ausbeute beträgt ungefähr 85% der theoretischen.

Metajodphenylharnstoff löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Wasser. Aus letzterem umkristallisiert, bildet er rechteckige bis quadratische, das Licht schwach doppelbrechende Tafeln, welche bei 174° schmelzen. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz gab folgende Werte:

I. 0·2011 *g* lieferten 0·2360 *g* Kohlensäure und 0·0489 *g* Wasser.

II. 0·1826 *g* gaben 17·2 *cm*³ Stickstoff bei 738 *mm* Barometerstand und 18° C.

III. Aus 0·2371 *g* Substanz wurden 0·2132 *g* Jodsilber erhalten.

[1] Gazzetta chimica, XVII, 490.

[2] Liebig's Annalen, *303*, 338.

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_7H_7N_2OJ$
C..........	32·00	—	—	32·06
H.........	2·70	—	—	2·67
N.........	—	10·73	—	10·69
J..........	—	—	48·73	48·48

Die Acetylierung wurde genau so wie bei dem Para- und Orthoprodukt durchgeführt und war auch der Verlauf derselbe, indem Orthojodacetanilid erhalten wurde, welches, aus Wasser kristallisiert, rechteckige bis quadratische, das Licht schwach doppelbrechende Tafeln vom Schmelzpunkt 119·5° C. bildet.

Bei der Stickstoffbestimmung wurden aus 0·1576 *g* Substanz 7·6 *cm³* Stickstoff bei 736 *mm* Barometerstand und 19° C. erhalten.

In 100 Teilen somit:

	Gefunden	Berechnet für C_8H_8NOJ
N.........	5·46	5·37

Acetylprodukte des Ortho-Meta- und Parajodphenylharnstoffs.

Da, wie aus dem Voranstehenden hervorgeht, durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die einzelnen Jodphenylharnstoffe keine Acetylprodukte erhalten werden konnten, wurde zu deren Darstellung die Acetylierung mit Acetylchlorid in Pyridin versucht, welches Verfahren Walther[1] bei der Acetylierung des Phenylharnstoffs in Anwendung brachte, welches dort zu einem Monoacetylprodukt führte, selbst wenn auch ein Überschuß an Acetylchlorid genommen wurde.

1. Darstellung des Acetyl-*p*-Jodphenylharnstoffs.

Es wurde wieder zuerst der Parajodphenylharnstoff der Acetylierung unterworfen und zu diesem Zwecke wie folgt verfahren.

15 *g* *p*-Jodphenylharnstoff wurden unter Erwärmen in 200 *g* Pyridin gelöst, die Lösung auf +2° abgekühlt und

[1] Journ. f. prakt. Chemie, *59*, 272.

darauf 15 *g* Acetylchlorid tropfenweise unter gutem Rühren zugefügt. Hierauf wurde eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt und die erkaltete Lösung in kaltes Wasser gegossen, wobei das Acetylprodukt fein kristallinisch ausfiel. Die Ausbeute betrug 90% der Theorie.

Durch Umkristallisieren aus 80prozentigem Alkohol oder aus Wasser wird das Acetylprodukt gereinigt. Aus Alkohol kristallisiert, bildet der Acetyl-*p*-Jodphenylharnstoff lange, säulen- bis dicktafelförmige Kristalle. Die Tafelfläche ist ein Rhcmboid mit einem spitzen Winkel von ungefähr $45^1/_2$°. Die Auslöschung gegen die vorherrschende Richtung beträgt ungefähr 44°, gegen die andere nahezu 0°.

Im spitzen Winkel des Rhomboids liegt γ', im stumpfen Winkel α'. Die Doppelbrechung ist sehr stark, die meisten Kristalle zeigen Weiß höherer Ordnung. Aus der Rhomboederfläche tritt keine optische Symmetrielinie aus, die Kristalle sind daher wahrscheinlich triklin. Zwillinge sind häufig, und zwar:

a) Die Zwillingsebene ist die Rhomboidfläche.
b) Die Zwillingsachse ist die kürzere Rhomboidkante, die Längsrichtung der beiden Individuen bilden einen Winkel von 90°.

Der Acetyl-*p*-Jodphenylharnstoff ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser und Benzol schwerer und in Äther so gut wie ganz unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 248° C., doch tritt schon bei 224° Braunfärbung und bei weiterem Erhitzen über den Schmelzpunkt Zersetzung ein.

Die Analyse des aus Alkohol kristallisierten Produktes gab folgende Werte:

I. 0·1525 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2012 *g* Kohlensäure und 0·0427 *g* Wasser.
II. 0·1889 *g* gaben 15·2 cm^3 Stickstoff bei 18° C. und 746 *mm* Luftdruck.
III. 0·3281 *g* lieferten bei der Halogenbestimmung 0·2520 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_9N_2O_2J$
	I.	II.	III.	
C	35·92	—	—	35·53
H	3·11	—	—	2·96
N	—	9·26	—	9·21
J	—	—	41·50	41·78

Die Acetylbestimmung nach Wenzel wurde versucht, dabei aber ein viel zu hohes, bei verschiedenen Versuchen voneinander abweichendes Resultat erhalten. Eine Untersuchung der vorgelegten Lauge ergab, daß dieselbe Kohlensäure absorbiert hatte. Es wurde nun auch der Inhalt des Destillierkolbens geprüft und konnte in dem Destillationsrückstand Ammoniak nachgewiesen werden. Auch zeigte derselbe nach Zusatz von Salzsäure und Natriumnitrit die Fähigkeit, mit »R-Salz« (β-naphtoldisulfosaures Natrium $OH:SO_3H:SO_3H = 2:3:6$) oder β-Naphtol in alkalischer Lösung zu kuppeln.

Bei der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure (2:1) mußte daher eine vollständige Zersetzung des Acetylproduktes stattgefunden haben und es läßt sich diese auf Grund der gefundenen Zersetzungsprodukte durch folgende Gleichung darstellen:

$$\begin{array}{lll} C_6H_4J-NH & & H \\ \quad\quad | & & | \\ \quad O-C & + & O \\ \quad\quad | & & | \\ & & H \\ \quad H-N & & H \\ \quad\quad | & & | \\ \quad C_2H_3O & + & O \\ & & | \\ & & H \end{array} = C_6H_4JNH_2 + CO_2 + NH_3 + C_2H_4O_2.$$

Oder aber man könnte annehmen, daß zuerst Carbaminsäure entsteht, die in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt:

$$CO\begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown NH_2 \end{array} = CO_2 + NH_3.$$

2. Darstellung des Acetyl-*o*-Jodphenylharnstoffs.

15 *g* *o*-Jodphenylharnstoff wurden in 200 *g* Pyridin gelöst und 15 *g* Acetylchlorid zugefügt. Nach dem Eingießen in kaltes Wasser scheidet sich das Acetylprodukt nicht sogleich, sondern erst nach zwölf- bis zwanzigstündigem Stehen in nahezu ganz reinen Kristallen ab.

Ausbeute 70 bis 80% der theoretisch möglichen.

Nach dem Umkristallisieren aus Wasser ist das Acetylprodukt rein und bildet dann lange Prismen, das Licht bald parallel, bald schief auslöschend, im letzteren Falle bildet α' mit *c* 31° (an Zwillingen nach 100 gemessen). Auf parallel auslöschenden Nadeln tritt eine stumpfe Bisektrix mit optisch-negativem Charakter aus. Die optische Achsenebene ist in der Längsrichtung, also 010 und das Kristallsystem monoklin.

Die Kristalle zeigen einen Schmelzpunkt von 182° C. In Alkohol und Wasser ist das *o*-Acetylprodukt ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzol und fast gar nicht in Äther.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0·2028 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0·2599 *g* Kohlensäure und 0·0554 *g* Wasser.

II. 0·1892 *g* gaben 16·4 *cm*³ Stickstoff bei 746 *mm* und 19° C.

III. Aus 0·3677 *g* wurden 0·2820 *g* Jodsilber erhalten.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_9N_2O_2J$
	I.	II.	III.	
C	34·95	—	—	35·53
H	3·03	—	—	2·96
N	—	9·95	—	9·21
J	—	—	41·45	41·78

3. Darstellung des Acetyl-*m*-Jodphenylharnstoffs.

15 *g* *m*-Jodphenylharnstoff wurden in 150 *g* Pyridin gelöst und wie bei den vorhergehenden Vorschriften verfahren. Bei dem Eingießen in kaltes Wasser scheidet sich dieses Acetyl-

produkt sofort aus. Die Ausbeute beträgt 80 bis 85% der Theorie.

Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man lange, das Licht parallel der Längsrichtung $= \alpha'$ auslöschende Prismen. In konvergentem Lichte sieht man, daß jenseits des Gesichtsfeldes eine spitze Bisektrix mit sehr kleinem Achsenwinkel austritt. Die Achsenebene steht senkrecht auf der Längsrichtung, diese ist also β und der optische Charakter positiv. Das Kristallsystem ist also monoklin mit Längserstreckung nach der Orthoachse oder rhombisch. In letzterem Falle ist die Tafelfläche eine Prismenfläche. Die Doppelbrechung ist schwächer wie bei dem Acetyl-*p*-Jodphenylharnstoff.

Acetyl-*m*-Jodphenylharnstoff schmilzt bei 201° C., ist in Alkohol leicht, schwerer in Wasser oder Benzol, in Äther hingegen kaum löslich. Bei der Analyse lieferte er folgende Resultate:

I. 0·1906 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0·2531 *g* Kohlensäure und 0·0516 *g* Wasser,

II. Aus 0·2746 *g* wurden 21·3 *cm*³ Stickstoff bei 744 *mm* und 18° C. erhalten.

III. 0·3239 *g* gaben bei der Halogenbestimmung 0·2518 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_9N_2O_2J$
	I.	II.	III.	
C	36·23	—	—	35·53
H	3·00	—	—	2·96
N	—	8·91	—	9·21
J	—	—	42·01	41·78

Einwirkung von Anilin auf die Jodphenylharnstoffe.

In der Absicht, das Kondensationsprodukt

$$C_6H_4JNH-OC-NHC_6H_5$$

darzustellen, wurde *p*-Jodphenylharnstoff mit der zehnfachen Menge Anilin im siedenden Anilinbade erwärmt. Hiebei erfolgte Reaktion unter Austritt reichlicher Mengen von Ammoniak.

Die Untersuchung der Reaktionsmasse zeigte jedoch, daß nicht das erwartete Kondensationsprodukt entstanden war, sondern daß aus dem *p*-Jodphenylharnstoff unter Bildung von *p*-Jodanilin und Ammoniak Diphenylharnstoff entsteht. Der Prozeß läßt sich in folgender Weise darstellen:

$$CO\begin{cases} NHC_6H_4J \quad H - HN - C_6H_5 \\ \qquad\qquad + \\ NH-H \qquad H_2N.C_6H_5 \end{cases} = C_6H_4NH_2J + NH_3 + CO\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5. \end{cases}$$

Um das überschüssige Anilin, das entstandene Jodanilin und den gebildeten Diphenylharnstoff zu trennen, wurde wie folgt verfahren.

Das Reaktionsprodukt wurde im Wasserdampfstrome destilliert. Hierbei geht das Anilin und das Parajodanilin über, während der Diphenylharnstoff im Destillationskolben zurückbleibt. Dem Destillate wurde Salzsäure zugesetzt, wobei die beiden Amine in ihre Chlorhydrate übergehen. Die Lösung beider wurde nun durch Eindampfen konzentriert. Bei darauffolgender Abkühlung scheidet sich das salzsaure *p*-Jodanilin als in Wasser schwerer löslich zuerst aus. Durch Zusatz von Ammoniak wurde die freie Base erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Äther und Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum den Schmelzpunkt 63° zeigte.

Bei der Jodbestimmung ergab das so getrocknete *p*-Jodanilin folgenden Wert:

0·2191 *g* Substanz lieferten 0·2356 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_6H_6NJ
J	58·11	57·99

Der Diphenylharnstoff wurde zweimal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, worauf er den richtigen Schmelzpunkt von 235° C. zeigte und sich als jodfrei erwies.

Die Elementaranalyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab:

I. 0·1719 *g* lieferten 0·4647 *g* Kohlensäure und 0·0898 *g* Wasser.

II. 0·1395 *g* Substanz gaben 16·1 *cm*³ Stickstoff bei 738 *mm* und 15° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{13}H_{12}N_2O$
C	73·70	—	73·59
H	5·80	—	5·66
N	—	13·29	13·20

Es wurde nun auch der Ortho- und Metajodphenylharnstoff derselben Reaktion unterworfen, wobei jedesmal Ammoniak austrat und das entsprechende Amin neben Diphenylharnstoff entstand, welch letzterer durch seinen richtigen Schmelzpunkt von 235° C. erkannt und identifiziert wurde.

In Kürze zusammengefaßt, ergibt sich aus vorliegender Arbeit folgendes:

Bei der Einwirkung von Jod in statu nascendi auf Monophenylharnstoff entsteht aus letzterem *p*-Jodphenylharnstoff.

Aus dem Ortho- und Metajodanilin erhält man leicht mit Hilfe von Kaliumcyanat die Ortho- und Metajodphenylharnstoffe.

Bei der Einwirkung von siedendem Essigsäureanhydrid entstehen aus den jodierten Harnstoffen die Jodacetanilide, bei der Einwirkung von siedendem Anilin erfolgt in jedem Falle Bildung von Diphenylharnstoff.

Durch Behandlung der in Pyridin gelösten Harnstoffe mit Acetylchlorid entstehen die Monoacetylprodukte derselben.

Indem ich mir weitere Mitteilungen auf diesem Gebiete wie über Nitroprodukte der Jodphenylharnstoffe und deren Reduktionsprodukte sowie über Chlorphenyl- und Jodtolylharnstoffe vorbehalte, sei es mir gestattet, Herrn Dr. Böck für seine Anregung zu danken. Herrn Dr. Hlawatsch, welcher die Freundlichkeit hatte, die Messungen der Kristalle des *p*-Jodacetanilids vorzunehmen sowie die beschriebenen Produkte auf ihre optischen Eigenschaften zu untersuchen, sei auch an dieser Stelle der Dank ausgesprochen.

Über die Kondensation von Diphensäureanhydrid mit Toluol

von

stud. phil. **Hans Pick.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1904.)

Im hiesigen Laboratorium hat R. Goetz [1] durch Kondensation des Diphensäureanhydrids mit Benzol nach Friedel-Crafts ein saures und ein neutrales Produkt erhalten. Das saure Produkt war die Diphenylenketonkarbonsäure, das neutrale ein Diketon:

Benzoylfluorenon

Ein Isomeres des letzteren hat dann M. Fortner [2] durch Oxydation eines Benzoylfluorenons (gewonnen durch Kondensation von Fluoren und Benzoylchlorid mittels der Aluminiumchloridmethode) dargestellt.

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 22, 1037 (1901).

[2] Ebenda, Bd. 23, 921 (1902).

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Goldschmiedt habe ich die Kondensation des Diphensäureanhydrids mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid studiert.

Für die Kondensation des Diphensäureanhydrids mit Toluol hat sich nach verschiedenen Versuchen das folgende Verfahren als das beste erwiesen:

In einem Kolben mit schräg aufgesetztem Rückflußkühler wurden 10 *g* Diphensäureanhydrid in zirka 1 *l* Toluol unter mäßigem Erwärmen gelöst und bis zum Ende einer merkbaren Reaktion mit pulverisiertem wasserfreien Aluminiumchlorid versetzt. Die zuerst farblose Lösung wird mit dem Fortschreiten der Reaktion zuerst gelb, endlich dunkelrot. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten mit Wasser und Salzsäure zersetzt, wobei sich voluminöse, feste Massen abscheiden. Die Trennung der wässerigen von der Toluolschichte wurde nun ohne vorheriges Abfiltrieren der festen Bestandteile mittels Scheidetrichter vorgenommen und jede der Schichten durch ein eigenes Filter von den festen Massen befreit.

Die letzteren wurden nochmals mit Salzsäure behandelt, der feste Rückstand abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Sodalösung digeriert. Hierauf wurde filtriert und das alkalische Filtrat angesäuert. Es bilden sich harzige, hellgelbe Klumpen, welche in Alkohol gelöst wurden. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich gelbe Nadeln ab, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 227° zeigten. Dieser Schmelzpunkt ist identisch mit dem der Fluorenonkarbonsäure, welche Graebe und Aubin [1] beschrieben haben. Die geringe Löslichkeit der von mir isolierten Substanz, selbst in siedendem Wasser, ist ein weiterer Beleg für die Identität der beiden Körper.

Die durch ein Faltenfilter gegossene Toluollösung wurde durch wiederholtes Schütteln mit Sodalösung vom sauren Reaktionsprodukt befreit. Dieses isoliert, ergab den Schmelzpunkt 227° (Fluorenoncarbonsäure).

Das Toluol wurde hierauf mit Wasserdampf vertrieben und das zurückbleibende dunkelrote Öl mit Äther behandelt,

---

[1] Annalen, Bd. 247, 257 (1889).

in welchem das Kondensationsprodukt weniger löslich ist als die es begleitende Schmiere. Auf diese Weise konnte ich einen gelben Körper in prismatischen Nadeln erhalten, der, aus Alkohol mehrmals umkristallisiert, den Schmelzpunkt 128° hatte. In konzentrierter Schwefelsäure löste er sich mit orangeroter Farbe und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert aus. Er ist sehr leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Alkohol und Aceton, weniger leicht löslich in Eisessig und Äther.

Die Konstitutionsformel des erhaltenen Produktes war wahrscheinlich durch die eines Toluylfluorenons gegeben. Um eine Bestätigung solcher Annahme zu finden, wurde die Synthese dieses Körpers durch Kondensation des Chlorids der Fluorenoncarbonsäure mit Toluol und Aluminiumchlorid versucht. Diese Versuche waren von Erfolg begleitet. Sie gaben von vornherein bessere Ausbeuten, die nach häufigen Modifikationen des Verfahrens bis zu 80% des angewandten Chlorids gesteigert werden konnten, was aber immer noch nur einem Drittel der theoretischen entspricht.

Die Darstellung des Chlorids der Fluorenoncarbonsäure wurde mittels des von H. Meyer[1] angegebenen Thionylchloridverfahrens ausgeführt, das Goetz schon zu demselben Zwecke mit bestem Erfolge verwendet hatte. Ein Umkristallisieren des so erhaltenen Säurechlorids ist unnötig, da die geringen Spuren des dem Säurechlorid noch anhaftenden Thionylchlorids den Verlauf der Reaktion in keiner Richtung zu beeinflussen scheinen.

Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Fluorenoncarbonsäurechlorid und Toluol.

Zu einer Lösung von 50 *g* Fluorenoncarbonsäurechlorid in 1·5 *l* Toluol wurden unter gelindem Erwärmen 75 *g* pulverisierten wasserfreien Aluminiumchlorids langsam hinzugefügt. Die im Anfange gelbe Lösung wird allmählich dunkelrot, endlich schwarzgrün. Während des Zusatzes von Al_2Cl_6 ist die Temperatur unter dem Siedepunkt des Toluols zu halten. Die

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 22, 109 (1901).

erkaltete Lösung wurde unter Eiskühlung mittels kleiner Eisstückchen und Salzsäure zersetzt. Die sich abscheidenden festen Massen wurden abfiltriert und die wässerige von der Toluolschichte im Scheidetrichter getrennt.

Das Toluol enthält nach gelungener Kondensation nur geringe Mengen sauren Produktes gelöst, welche durch Schütteln mit Sodalösung entfernt wurden. Die entsäuerte Toluollösung wurde dann mit Wasser geschüttelt, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagierte und dann mit Wasserdampf abdestilliert. Es bleibt ein dunkelrotes Öl zurück, das beim Erkalten sofort fest wird. Mit Äther digeriert, scheiden sich alsbald gelbe Nädelchen ab, während die rote Schmiere in Lösung geht. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigen sie den Schmelzpunkt 128°.

Da dieser Schmelzpunkt mit demjenigen des durch Kondensation des Diphensäureanhydrids mit Toluol erhaltenen Körpers übereinstimmt, war die Identität der beiden Produkte gegeben.

Einerseits die Tatsache, daß bei der Kondensation des Diphensäureanhydrids mit Toluol als Hauptprodukt Fluorenoncarbonsäure nachgewiesen wurde, andrerseits die Synthese des Produktes aus Fluorenoncarbonsäurechlorid und Toluol lassen die Strukturformel des Kondensationsproduktes als die eines Toluylfluorenons schreiben: [1]

Auch die Analyse des Körpers steht mit dieser Formel in Einklang.

[1] Die Parastellung der Methylgruppe entspricht der allgemeinen Erfahrung.

I. 0·1320 *g* Substanz gaben 0·4097 *g* Kohlensäure und 0·0690 *g* Wasser.

II. 0·1264 *g* Substanz gaben 0·5025 *g* Kohlensäure und 0·0692 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{21}H_{14}O_2$
C........	84·64	84·40	84·56
H........	5·00	4·67	4·6

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Toluyl-(4)-Fluorenon.

Zu 3 *g* Kondensationsprodukt, das in wenig Alkohol gelöst war, wurden 6 *g* salzsaures Phenylhydrazin in einer wässerigen Lösung von 8 *g* Natriumacetat zugefügt. Nach zweistündigem Kochen mit aufgesetztem Rückflußkühler wurde die noch heiße dunkelrote Lösung unter kräftigem Rühren mit einem Glasstab in viel Wasser gegossen, wobei sich ein eidottergelber Körper in Flocken abscheidet. Es wurde abfiltriert und mit essigsäurehältigem Wasser gewaschen. Der Schmelzpunkt war unscharf; die Substanz zersetzt sich bei 82°.

Der so erhaltene Körper, der in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist, konnte nicht kristallinisch erhalten werden.

Ein Teil der Substanz wurde über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Stickstoffbestimmung unterworfen. Die gefundene Zahl ergibt, trotzdem die angewendete Menge des salzsauren Phenylhydrazins eigentlich ein Dihydrazon erwarten ließ, daß ein Monohydrazon entstanden war:

0·2280 *g* Substanz gaben bei 20° Temperatur und 733 *mm* Barometerstand 15 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{20}ON_2$
N	7·25	7·21

Der zurückbleibende Teil des Monohydrazons wurde nochmals mit überschüssigem Phenylhydrazin behandelt, ohne daß die Bildung eines Dihydrazons erreicht werden konnte. Ebenso verlief die Einwirkung von Benzylphenylhydrazin erfolglos. Auch die Oximierung des Diketons, welche in saurer und alkalischer Lösung versucht wurde, mißlang.

(4)-Tolylfluoren.

H_2C $-\overset{H_2}{C}-$ CH_3

Ein 1 *m* langes Glasrohr wurde folgendermaßen beschickt: 10 *cm* Zinkstaub, dann 5 *g* Toluylfluorenon mit der zehnfachen Menge Zinkstaub äußerst sorgfältig vermischt, hierauf eine ungefähr 30 *cm* lange Schichte mit Zinkstaub überzogener Bimssteinstücke. Eine wesentliche Bedingung für das Gelingen der Destillation besteht im Einhalten niedriger Temperatur, die über schwache Rotglut nicht steigen darf. Auch wird der Wasserstoffstrom derart reguliert, daß nicht mehr als zwei Blasen in der Sekunde aufsteigen.

Beim Befolgen dieser Anordnung ist das Destillat ein hellgelbes Öl, welches nach dem Erkalten kristallinisch erstarrt. Wird jedoch stark erhitzt, so destilliert ein rotes Öl über, das selbst in einer Kältemischung von Kohlensäure und Aceton nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Das Destillat wurde in Aceton gelöst und die Lösung mit Tierkohle entfärbt, dann aus Methylalkohol umkristallisiert. Es scheiden sich weiße Nadeln ab vom Schmelzpunkt 72°. Aus der Analyse wie aus der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode von Beckmann geht hervor, daß dem Körper die Strukturformel eines Tolylfluorens zukommt.

0·1682 *g* Substanz gaben 0·5747 *g* Kohlensäure und 0·1052 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{18}$
C	93·2	93·3
H	6·95	6·7

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Siedemethode in Chloroformlösung.

Zahl	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Konzentration der Lösung	Siedepunktserhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnet für $C_{21}H_{18}$
I		0·1456	0·0060	0·075	296	
II		0·1111	0·0107	0·139	281	
III	24·01	0·1506	0·0169	0·226	275	270
IV		0·1010	0·0211	0·286	271	
V		0·2277	0·0306	0·426	263	

Die Oxydation der Methylgruppe des Toluyl-(4)-Fluorenons konnte ich trotz mehrerer, nach verschiedenen Methoden angestellter Versuche nicht erzielen.

Kondensation des Chlorids der Fluorenoncarbonsäure mit Anisol.

In eine Lösung von 10 *g* Säurechlorid und 12 *g* Anisol in zirka 200 cm^3 Ligroin wurden 20 *g* Aluminiumchlorid nach und nach eingetragen. Nach nahezu zweistündigem Erhitzen am Wasserbade, wobei die zuerst gelbe Lösung allmählich dunkelrot wird, um sich endlich wieder etwas heller zu färben, wurde erkalten und über Nacht stehen gelassen. Schon gegen Ende des Erhitzens hatten sich am Boden des Kolbens rote Schmieren abgesetzt. Über Nacht war das Ligroin ganz entfärbt und der Boden des Kolbens mit einem roten Harze bedeckt. Nach dem Abgießen des Ligroins wurde der Rückstand mit Wasser und Salzsäure behandelt. Dann wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung zur Absonderung

unveränderten sauren Produktes mit Sodalösung geschüttelt. Die lange Dauer dieser Operation ließ eine ziemlich geringe Ausbeute an Kondensationsprodukt vermuten.

Nach Abscheidung des sauren Produktes und Entfernung überschüssigen Carbonates wurde der Äther abdestilliert; es blieb eine Schmiere zurück, aus der sich mit Methylalkohol weiße Kristalle isolieren ließen. Schmelzpunkt 95°.

Zufolge ihrer Bildung aus Fluorenoncarbonsäurechlorid und Anisol kommt der Substanz die Strukturformel zu:

Auch die Methoxylbestimmung spricht für eine derartige Zusammensetzung dieses Körpers.

0·2565 *g* Substanz gaben 0·1715 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}O_3H_{14}$
OCH_3	8·82	9·87

Die vorliegende Untersuchung fortzusetzen, wurde ich durch private Gründe verhindert und mußte mich daher begnügen, die vorstehend mitgeteilten Resultate in dieser unvollständigen Form zur Veröffentlichung zu bringen.

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Goldschmiedt für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Zur Chemie der Sellerie (Apium graveolens)

(I. Mitteilung)

von

Max Bamberger und **Anton Landsiedl.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1904.)

Die Selleriepflanze sowie einzelne Teile derselben waren bereits wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchung. So fanden Hübner [1] und Payen [2] in der Wurzel verschiedener Selleriesorten und Vogel [3] im Safte der Blätter Mannit, über dessen Menge der letztgenannte Forscher die folgenden Angaben macht: 100 Pfund Kraut gaben bei Auspressen 30 Pfund Saft, aus welchem mehr als 1 Pfund Mannit erhalten wurde. Tietzmann [4] analysierte den Samen. Lampadius [5] untersuchte das Verhalten des beim Anschneiden aufgeschossener Selleriepflanzen ausfließenden Saftes gegen verschiedene Reagentien, ohne jedoch irgend eine organische Verbindung daraus zu isolieren und gibt die Analyse der Asche desselben. Richardson [6] und Herapath [7] geben quantitative Analysen der Asche von ganzen Pflanzen. Braconnot [8] konstatierte das Vorhandensein

[1] Trommsdorff, Neues Journ. Pharm., IV (1820), *1*, 308.
[2] Ann. chim. phys., [2] *55* (1833), 206.
[3] Schweigger, Journ., *37* (1823), 365.
[4] Taschenb. für Scheidekünstler und Apotheker, 1821.
[5] Journ. prakt. Chem., *9* (1836), 143.
[6] Ann. Chem. Pharm., *67* (1848) im Anhang.
[7] Journ. prakt. Chem., *47* (1849), 382.
[8] Ann. chim. phys., [3], *9* (1843), 250.

von Apiïn in den Stengeln und Blättern. Reinsch[1] unterwarf die wässerige Abkochung der Wurzel der Dialyse und erhielt hiebei auf kurzem Wege verhältnismäßig reinen Mannit, so daß er glaubt, dieses Verfahren zur quantitativen Bestimmung desselben empfehlen zu können. W. Dahlen[2] endlich analysierte die Sellerie für die Zwecke der Nahrungsmittelchemie und weist auf den ziemlich beträchtlichen Stärkegehalt der Wurzelknollen hin. Auch das im Samen sowie in den übrigen Teilen der Pflanze enthaltene ätherische Öl war bereits Gegenstand der Untersuchung.[3]

Die physiologischen Wirkungen, welche der Selleriewurzel vielfach zugeschrieben werden, veranlaßten uns, dieselbe neuerdings zur Untersuchung heranzuziehen und es gelang uns, hiebei als ständige Bestandteile derselben neben Mannit Asparagin und Tyrosin nachzuweisen. Dabei verfuhren wir wie folgt.

Die in Scheiben geschnittenen, frischen Wurzelknollen wurden in vorher auf zirka 75° C. erwärmtes, destilliertes Wasser eingetragen, damit kurze Zeit gekocht, hierauf koliert und abgepreßt und das so erhaltene hellbraungelbe, schwach sauer reagierende Extrakt bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade auf ungefähr ein Drittel konzentriert. Eine Probe desselben ergab beim Ausschütteln mit Äther eine geringe Menge eines dickflüssigen, bräunlichen, intensiv nach Sellerie riechenden Öles, in welchem sich beim Stehen einige farblose, nadelförmige Kriställchen bildeten. Die ganze übrige Menge des Extraktes wurde mit Bleiessig in geringem Überschuß gefällt und der Niederschlag nach etwa 24stündigem Stehen abfiltriert. Das hellgelbe Filtrat wurde nunmehr mit Merkurinitrat versetzt und die reichliche, weiße, flockige Fällung nach kurzem Stehen von der darüberstehenden Flüssigkeit (*F*) getrennt, durch Aufschlämmen in Wasser gewaschen, hierauf in Wasser suspendiert und unter gelindem Ermärmen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die nach kurzem Digerieren auf dem Wasserbade vom

---

[1] Chem. Zentr., 1863, 828.

[2] Landwirtschaftl. Jahrb., 1874, 321, 723; 1875, 613.

[3] Bericht von Schimmel und Komp., 1892, 35; 1895, 59; Ciamician und Silber (Berl. Ber., *30*, 492, 501, 1419, 1424, 1427).



Schwefelwasserstoffniederschlage getrennte Lösung wurde zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes im Vakuum einige Zeit gelinde erwärmt und sodann unter Zusatz von Ammoniak auf dem Wasserbade bei zirka 50° C. zum dünnen Sirup eingedampft. Aus demselben schieden sich beim Stehen bald schöne, glänzende, nur wenig gelb gefärbte Kristalle in ziemlicher Menge ab, die durch Umkristallisieren aus ammoniakhaltigem Weingeist leicht vollkommen farblos erhalten werden konnten. Dieselben bräunten sich beim Erhitzen auf dem Platinbleche unter Abgabe von Ammoniak und schmolzen unter Aufblähen und Schwärzung. Vorsichtig erhitzt begannen dieselben gegen 140° C. Ammoniak abzugeben und bei 210° C. sich deutlich zu bräunen.

Bei der Elementaranalyse lieferte die bei 123° getrocknete Substanz die folgenden Zahlenwerte:

0·2980 *g* Substanz gaben 0·3963 *g* Kohlensäure und 0·1615 *g* Wasser.

0·2370 *g* Substanz gaben bei 14° C. und 740 *mm* 43·7 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_8N_2O_3)$
C	36·27	36·33
H........	6·02	6·06
N........	21·39	21·21

Zur weiteren Identifizierung wurde durch Kochen der wässerigen Lösung der Substanz mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat die hellblaue kristallinische Kupferverbindung dargestellt, welche bei der Analyse das folgende Resultat ergab:

0·2517 *g* der bei 132° getrockneten Substanz gaben 0·0617 *g* Kupferoxyd.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_7N_2O_3)_2Cu$
Cu.......	19·58	19·5

Die Kristalle waren also Asparagin.

Da wir in verschiedenen Proben von Sellerie immer eine nahezu gleich große Menge dieses Körpers erhielten, bestimmten wir denselben auch quantitativ. Zu diesem Zwecke wurden die zerkleinerten Wurzelknollen in dem von dem einen von uns konstruierten Extraktionsapparate [1] mit Wasser heiß extrahiert und der klare, goldgelbe Extrakt im wesentlichen wie oben angegeben weiter behandelt. Derart wurden aus 62 *g* frischem Ausgangsmaterial 0·3 *g* Asparagin erhalten.

Das einen Überschuß von Merkurinitrat enthaltende Filtrat *F* setzt bei längerem Stehen einen weißen bis gelblichen Niederschlag ab, der gewaschen, in Wasser suspendiert und warm mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde. Das nach kurzem Digerieren heiß vom Schwefelwasserstoffniederschlag erhaltene Filtrat wurde unter Zusatz von Ammoniak auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme konzentriert und schied hiebei schmutzigweiße krümlige Krusten ab. Diese wurden durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, in heißem Wasser aufgenommen und die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit absolutem Alkohol versetzt. Beim Erkalten gestand dieselbe zu einem Brei langer, haarförmiger, zu Garben vereinigter weißer Nadeln, die abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurden, wobei das Ganze zu einem dichten, seideglänzenden Filz zusammenfiel. Beim Erhitzen schmolz die durch Umkristallisieren aus ammoniakhältigem Weingeist weiter gereinigte Substanz unter Bräunung und Entwicklung eines an verbranntes Horn erinnernden Geruches. Dieselbe erwies sich als stickstoffhältig und gab scharf die Hofmann'sche, Piria'sche und Scherer'sche Tyrosinreaktion. Da die uns zu Gebote stehende Menge derselben für eine Elementaranalyse nicht ausreichte, stellten wir durch Eintragen von frisch gefälltem Kupferoxydhydrat in die heiße wässerige Lösung die in schönen dunkelblauen Nadeln kristallisierende Kupferverbindung dar, die bei der Analyse folgendes Ergebnis lieferte:

[1] Chemikerzeitung, *26*, 275.

0·0422 *g* der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0·0078 *g* Kupferoxyd.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_{10}NO_3)_2Cu$
Cu.......	14·8	15·0

Die Substanz ist somit zweifellos Tyrosin. Die Menge, in welcher dieselbe aus verschiedenen Proben frischer Wurzeln erhalten wurde, war immer nur eine geringe. Läßt man bei der Fällung des Asparagins den Niederschlag einige Zeit mit der überstehenden Flüssigkeit in Berührung, so geht das Tyrosin mehr oder weniger vollständig in den Niederschlag. Aus den qraunen Mutterlaugen vom Asparagin, die bei weiterer Konzentration noch etwas von diesem auskristallisieren lassen, gewinnt man noch einen restlichen Anteil desselben, wenn man wieder mit Bleiessig fällt und das Filtrat von dem sehr starken Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtriert und eindampft.

Konzentriert man das wässerige Extrakt der Selleriewurzel bei gelinder Wärme und fällt denselben noch warm mit zirka 4 Volumen absoluten Alkohol, so erhält man einen dicken, schleimigflockigen, asparaginhältigen Niederschlag und aus dem nach kurzem Stehen davon getrennten, noch warmen goldgelben Filtrat scheiden sich in der Kälte nach und nach reichliche Mengen von nur wenig gelb gefärbtem, aber mit etwas Asparagin gemengtem Mannit in schönen, nadelförmigen Kristallen aus.

Zu bemerken wäre noch, daß Leucin, dessen Vorhandensein nach dem des Tyrosins vermutet werden durfte, in den von uns untersuchten Wurzelproben nicht nachgewiesen werden konnte.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten Abteilungen, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere, sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIII. BAND. VII. HEFT.

JAHRGANG 1904. — JULI.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 34 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1904.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 7. Heftes, Juli 1904 des CXIII. Bandes, Abteilung II b der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Preis des ganzen Heftes: 5 K 70 h = 5 Mk. 70 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIII. BAND. VII. HEFT.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Über das Aldol des synthetischen Isopropylacetaldehydes

von

J. Rainer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1904.)

Schon vor Jahren waren Arbeiten erschienen über ein eigentümliches Polymeres des Valeraldehydes aus Amylalkohol. So hatte Borodin (Berl. Ber., *5*, 481; *6*, 983) durch Kondensation mit festem Kali eine dicke, zähe Flüssigkeit erhalten, die, über Sodalösung aufbewahrt, Kristalle abschied. Bruylants (Berl. Ber., *8*, 414) hatte gelegentlich beim Aufbewahren von Valeraldehyd über trockener Pottasche eine kristallinische Masse erhalten. Gäß und Hell (Berl. Ber., *8*, 369) haben auch über ein dickes, zähes Kondensationsprodukt des Valeraldehydes berichtet. L. Kohn hatte nun, um die Widersprüche zu beseitigen, vor einigen Jahren[1] die Einwirkung verschiedener Agentien auf den genannten Aldehyd untersucht und den dicken, zähen Körper, den er dabei erhielt, als Aldol gekennzeichnet und beschrieben. Doch hat er ebenso, wie alle vor ihm, kein reines Ausgangsprodukt in Anwendung gezogen. Sie alle hatten den durch Oxydation des käuflichen Amylalkohols dargestellten Aldehyd in Händen. Dieser Amylalkohol ist aber ständig mit Isomeren gemengt, die durch Destillation sich nicht trennen lassen; und wenn auch die Polarisationsebene nur wenig oder gar nicht gedreht wird, so ist das kein Kriterium für die Reinheit, denn die optisch aktiven Amylalkohole können auch in racemischer Form vorliegen und sich dadurch der Beobachtung entziehen.

---

[1] Monatshefte XVII. 141, XVIII. 203.

Herr Hofrat Lieben machte es mir nun zur Aufgabe, die Ergebnisse bei Anwendung von synthetischem Isopropylacetaldehyd zu prüfen.

Diesen Aldehyd stellte ich mir zuerst durch trockene Destillation von valeriansaurem und ameisensaurem Kalk dar. Die Valeriansäure wurde dazu aus Isopropylmalonsäureester gewonnen. Die Ausbeute betrug dabei 10 bis 15%. Doch wurde ich bald auf eine andere Art der Darstellung gelenkt.

Grignard (Ann. d. Ch. et Ph., 1901) hatte gefunden, daß durch Einwirkung von Magnesium auf Halogenalkyle bei Gegenwart von Äther sich Magnesiumhalogenalkyl bildet. Tissier hatte nun (Comptes Rendus, Bd. 134, p. 107/108) darauf Formaldehyd einwirken lassen. Dieses addiert sich, wie er fand und bildet ein Produkt, das, mit Wasser zusammengebracht, den nächst höheren Alkohol liefert.

Die Versuche, die ich daraufhin im Verein mit Lichtenstern und Ehrenfreund machte, fielen derart günstig aus, daß ich mir nur mehr auf diese Weise den Isobutylcarbinol und daraus durch Oxydation den zugehörigen Aldehyd erzeugte. Um den genannten Aldehyd zu erhalten, wurde vom Isobutylbromid, das von Kahlbaum bezogen war, ausgegangen. Für dieses stellen sich die Reaktionen folgendermaßen:

$$(CH_3)_2 : CH.CH_2Br + Mg = (CH_3)_2 : CH.CH_2MgBr$$

$$(CH_3)_2 : CH.CH_2MgBr + HCOH = (CH_3)_2 : CH.CH_2.C \begin{cases} OMgBr \\ H \\ H \end{cases}$$

$$(CH_3)_2 : CH.CH_2.C \begin{cases} OMgBr \\ H \\ H \end{cases} + H_2O = (CH_3)_2 : CH.CH_2.CH_2OH + Mg \begin{cases} OH \\ Br. \end{cases}$$

Da zum Gelingen der Reaktion völlig alkohol- und wasserfreier Äther benötigt wird, wurde der käufliche zehnmal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und über Phosphorpentoxyd abdestilliert. Weiters ist auch die Menge desselben maßgebend, denn je mehr Äther, desto mehr und

besser wird das Magnesium verbraucht. Auf 1 *kg* Isobutylbromid werden etwa $2^1/_2$ bis 3 *l* Äther benötigt. Zur Darstellung geht man nun am besten folgendermaßen vor: In einen Kolben, den die Flüssigkeit zur Hälfte füllt, bringt man sehr grob zerstückeltes, gereinigtes Magnesiumband in der berechneten Menge ein. Derselbe wird mit möglichst weitem Kugelkühler und mit Tropftrichter versehen, der Kork mit Wasserglas gedichtet. Alles muß peinlich trocken sein. Der Kühler wird durch ein Chlorcalciumrohr oben geschlossen. Man bringt nun auf das Magnesium ein Gemisch von gleichen Teilen Äther und Bromid, so daß abwechselnd gleiche Mengen des Gemisches und reinen Äthers zufließen gelassen werden. Nach der ersten Portion, etwa 100 cm^3, muß etwas gewartet werden, denn die Einwirkung geschieht nicht sofort. Erst allmählich beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben, weiße Flocken bilden sich, am Magnesium treten Bläschen auf, bis plötzlich lebhaftes Aufsieden eintritt. Die Reaktion wird nun so stürmisch, daß sich der Äther im Kühler zu stauen beginnt. Es hat sich herausgestellt, daß es nicht gut ist, da das Reaktionsgemisch zu kühlen. Man soll es womöglich vermeiden und den Äther durch Bespritzen der oberen Kolbenhälfte mit Wasser zur Kondensation bringen, denn je heftiger die Reaktion, um so vollständiger wird das Magnesium verbraucht, was für die Ausbeute sehr von Belang ist. Wenn die Reaktion sich soweit gemäßigt hat, daß der Äther nicht mehr zum Sieden kommt, erwärmt man noch einige Stunden auf dem Wasserbade und trägt dann festes Trioxymethylen in der berechneten Menge ein. Anfangs ist auch hier die Reaktion ziemlich heftig. Man erwärmt nun 2 Tage auf dem Wasserbade, destilliert dann einen Teil des Äthers ab und erwärmt noch einen Tag, wobei der Rest des Trioxymethylens in Lösung geht. Das Produkt ist eine schmutzige zähe Flüssigkeit oder auch fest, wenn zu viel Äther abdestilliert wurde. Man gießt nun diese konzentrierte ätherische Lösung auf Eis, wobei unter Aufsieden des Äthers der Amylalkohol sich abscheidet. Das basische Magnesiumbromid wird durch Schwefelsäure in Lösung gebracht. Man hebt die schwimmende Schicht ab, äthert die wässerige Lösung aus und kann nun so durch öfteres Fraktionieren den

Alkohol erhalten. Sein Siedepunkt stimmt mit den vorliegenden Angaben überein; er ist 131° C.

Zur Verarbeitung wurde die Fraktion von 125 bis 135° C. verwendet. Der Aldehyd wurde nach der Lieben'schen Oxydationsmethode dargestellt. Sein Siedepunkt stimmt mit dem von Cihlar gefundenen überein. Für die Kondensationen wurde der von 90 bis 95° übergehende Anteil in Betracht gezogen. Die Ausbeute an Alkohol betrug 50% der aus dem Bromid berechneten Menge, die an Aldehyd 50 bis 55% der aus dem Alkohol berechneten Menge.

Das Aldol.

20 *g* des so gewonnenen Aldehydes wurden mit gleichem Volumen gesättigter Pottaschelösung versetzt, 4 Wochen stehen gelassen und dann einige Tage geschüttelt. Die Flüssigkeit hatte sich fast gar nicht kontrahiert und den Geruch nicht verändert. Sie wurde von der Pottaschelösung getrennt, gewaschen, getrocknet und im Vakuum destilliert. Bei 18 *mm* Druck ging zuerst der größte Teil bei ganz niederer Temperatur über; es war der unberührt gebliebene Aldehyd. Nach einem kleinen Anteil bei 80 bis 90° C. ging der Rest bei 110 bis 120° über, ohne Höhersiedendes im Kolben zu hinterlassen. Die Fraktion 80 bis 90° war, nach der Lage des Siedepunktes, nach dem Geruch und nach der Bromaddition zu schließen, der ungesättigte Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, der bei der Einwirkung von Pottasche auf den Isopropylacetaldehyd bei höherer Temperatur fast ausschließlich entsteht. Kohn gibt seinen Siedepunkt zu 86° C. bei 20 *mm* Druck an. Auch er, wie alle andern vor ihm hatten ihn immer bei Kondensationsversuchen nebenbei erhalten. Die Fraktion 110 bis 120° aber mußte das Aldol sein, wenn Kohn den Siedepunkt desselben, 120° bei 18 *mm* Druck. richtig angegeben hatte. Eine Analyse, für die die Substanz eben hinreichte, bestätigte die Vermutung.

0·1453 *g* Substanz gaben 0·3699 *g* CO_2 und 0·1510 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf Aldol $C_{10}H_{20}O_2$
C	69·43	69·68
H	11·55	11·73

Daß nicht der ganze Aldehyd in Reaktion getreten war, lag an der tiefen Temperatur, bei der kondensiert wurde, die höchstens 10° betrug. Das Aldol war dickflüssig und setzte nach längerer Zeit feine Nadeln ab. Es schien also Kristallform zu besitzen, was durch den folgenden Kondensationsversuch bestätigt wurde.

Derselbe wurde mit Kali unternommen. Doch wirkte festes Kali weder bei 0°, wie Borodin, noch bei gewöhnlicher Temperatur ein, wie Kohn behauptet. Selbst bei höherer Temperatur fand keine Kondensation statt. Erst wie einige Tropfen Wasser hinzugefügt wurden, wobei die Erwärmung, die auftrat, durch Kühlung hintangehalten wurde, trat allmählich Kontraktion ein. Die Flüssigkeit wurde dabei immer dicker, bis schließlich Kristalle sich abschieden und die ursprüngliche Flüssigkeit sich als Kristallbrei darstellte. Wie sich herausstellte, geht man dabei am besten folgendermaßen vor: Der Aldehyd wird mit wenig Wasser versetzt und festes Kali — auf 20 *g* Aldehyd 1 *g* KOH — nach und nach eingetragen. Jedesmal erwärmt sich die Flüssigkeit und es muß daher entsprechend gekühlt werden, denn ein zu starkes Abkühlen kann die Kondensation ganz verhindern. Das Temperaturoptimum liegt bei 20 bis 25° C: Steigt die Temperatur über 30°, so entsteht schon fast nur mehr ungesättigtes Aldehyd. Die Masse wird dabei immer dicker, bis schließlich Kristalle abgeschieden werden. Man nimmt in Äther auf, fügt Wasser hinzu und leitet CO_2 ein. Die ätherische Lösung wird dann isoliert, mit Wasser gut gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers schießen schöne Kristalle an, die aber in ziemlich viel Flüssigkeit eingebettet sind. Dieselbe wird an der Pumpe abgesaugt und die Kristalle zwischen Filtrierpapier gut abgepreßt. Diese abgesaugte Flüssigkeit ist, wie konstatiert werden konnte, eine Lösung von Aldol in einem Gemenge von ungesättigtem Aldehyd und wenig Valeraldehyd.

Die Kristalle sind zarte, weiße, seidenglänzende Nadeln von schwachem angenehmen Geruch und besitzen die Zusammensetzung des Aldols.

I. 0·152 *g* Substanz gaben 0·3882 *g* CO_2 und 0·1566 *g* H_2O.

II. 0·1792 *g* Substanz gaben 0·4572 *g* CO_2 und 0·1837 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet auf $C_{10}H_{20}O_2$
	I.	II.	
C........	69·65	69·59	69·68
H........	11·45	11·39	11·62

Mehrfach umkristallisiert schmolz der Körper bei 83 bis 84° C., was mit dem Schmelzpunkt, den Bruylants bei seinen Kristallen fand, sehr gut stimmt. Auch der Schmelzpunkt, den Borodin für sein Produkt fand, nämlich 70° C., dürfte nur durch Verunreinigungen so herabgedrückt sein. In Wasser ist das Aldol gar nicht löslich, aber sehr gut in Äther, Chloroform, Benzol, weniger in Alkohol, besonders wenn er nicht absolut ist.

Molekulargewichtsbestimmungen gaben folgende Werte:

Kryoskopisch in Benzol = 12·09 *g*.

Substanz	Depression	Molekulargewicht
0·0478	0·72	276
0·0952	0·136	290
0·1398	0·194	296

Ebullioskopisch in Benzol = 17·04 *g*.

Substanz	Elevation	Molekulargewicht
0·1187	0·08	227
0·2617	0·17	236
0·4361	0·28	240

Ebullioskopisch in Chloroform = 23·79 *g*.

Substanz	Elevation	Molekulargewicht
0·1711	0·155	166
0·3181	0·295	162
0·4846	0·425	169

Molekulargewicht berechnet auf $C_{10}H_{20}O_2$ einfach 172, doppelt 344.

Die Bestimmungen in Benzol geben Mittelwerte zwischen einfachen und Doppelmolekeln und zeigen, daß in siedendem Lösungsmittel die Doppelmolekeln zur Hälfte, in gefrierendem zu einem Viertel in einfache zerfallen sind. Daß die Bestimmung in Chloroform einfache Werte liefert, liegt in der Natur des Lösungsmittels.

Eine Siedepunktsbestimmung des Aldols ergab bei 9 *mm* Druck 110° C. und zeigte, daß es sich auch öfters vollständig unzersetzt destillieren läßt, entgegen der Behauptung L. Kohn's, der einen mehr oder minder großen Zerfall in Valeraldehyd konstatierte. Ja selbst bei gewöhnlichem Drucke geht es beiläufig zur Hälfte unzersetzt über, während der übrige Teil unter Wasserabspaltung ungesättigten Aldehyd liefert. Die Dämpfe besitzen da eine Temperatur von 200° C. Interessant ist dabei, daß auf letztere Weise destilliertes Aldol schon einige Minuten nachher im Kühlrohr und der Vorlage Kristalle anzusetzen beginnt, während im Vakuum übergegangenes ölig ist, dann immer zäher wird, aber erst nach langem Stehen an der Luft farblose, derbe Kristallsäulen abscheidet, worauf es besonders bei Umrühren bald ganz erstarrt. Selbst Einimpfen von Kristallen bringt frisch im Vakuum übergegangenes Aldol nicht zum Erstarren; sie gehen einfach in Lösung. Auch Wurtz hat bei seinem Acetaldol ähnliche Erscheinungen beobachtet.

Was die Haltbarkeit anbelangt, so kann das Aldol, wenn es frei von anhaftenden Verunreinigungen ist, unbegrenzt an der Luft aufbewahrt werden. Ist es aber noch feucht von anhängendem $C_{10}H_{18}O$, so nimmt es rasch einen sauren Geruch an, backt zusammen und geht in eine saure Flüssigkeit über, die den Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ und seine Säure enthält. Im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt, zerfließt es ebenso. Alkalien haben die gleiche Wirkung, weshalb auch die Kondensation mit Kali rechtzeitig unterbrochen werden muß, soll die Ausbeute nicht leiden. Ich erhielt immer eine 30prozentige Ausbeute.

Deutet schon dieses Verhalten auf eine Konstitution:

$$(CH_3)_2:CH.CH_2.CHOH.\underset{\substack{|\\ C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H,\end{smallmatrix}}}{CH}.CH.(CH_3)_2$$

so konnten noch andere Anhaltspunkte gefunden werden, die ich hiemit anführe.

Oximierung.

Aldol wurde in einer alkoholischen Lösung von Hydroxylamin, welche durch genaues Sättigen der berechneten Menge des Chlorhydrates mit Soda hergestellt worden war, gelöst, 12 Stunden stehen gelassen und 4 bis 5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Der Alkohol wurde abdestilliert, der etwas gelbliche Rückstand in Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb eine zähe Flüssigkeit, die ohne Vorlauf unter 14 *mm* Druck bei 157° C. überging und sofort im Kühlrohr zu einer zähen Masse sich kondensierte. Sie war etwas gelblich gefärbt und hatte einen schwachen unangenehmen Geruch. Die Analyse zeigte, daß es das Oxim des Aldols war.

0·1728 *g* Substanz gaben 0·3715 *g* CO_2 und 0·1705 *g* H_2O.
0·150 *g* Substanz gaben bei 743 *mm* Barometerstand und 19° C. 10·3 cm^3 N.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_{10}H_{21}NO_2$
C	63·89	64·1
H	10·96	11·2
N	7·73	7·49

Zur Kristallisation konnte die Masse nicht gebracht werden. Gegenüber dem Aldol tritt die Zersetzung bei öfterem Destillieren im Vakuum hervor. Schon beim zweiten Male liegt der Siedepunkt tiefer, das Destillat ist dünnflüssiger und ein scharfer Oximgeruch verspürbar. Es bildet sich eben, was auch Kohn fand, das Oxim des ungesättigten Aldehydes, das

eine bewegliche Flüssigkeit vorstellt. Aus diesem Grunde wurde Abstand genommen, das Nitril darzustellen, weil ja mit Sicherheit anzunehmen ist, daß dabei unter Wasserabspaltung die ungesättigten Produkte entstehen würden.

Ich versuchte nun, durch Reaktion zum Glykol zu gelangen, doch schlugen alle diese Versuche fehl.

Reduktionsversuche.

Da das Aldol in Wasser nicht löslich ist, wurde es in Alkohol gelöst und soviel Wasser zugesetzt, daß sich die Lösung eben trübte. Dazu wurde nun Aluminiumamalgam in fünffachem Überschuß eingetragen. Das Amalgam hatte ich durch Behandeln der mit Kali gewaschenen Aluminiumblechstreifen mit metallischem Quecksilber hergestellt. Nach etwa 8 Tagen war das Aluminium verzehrt. Es wurde nun vom abgeschiedenen Hydroxyd abgesaugt, dasselbe mit heißem Alkohol gewaschen und der Alkohol verdampft. Das zurückgebliebene Öl, der Destillation unterworfen, ging ohne Vorlauf bei 13 *mm* Druck von 110 bis 120° über. Es reduzierte ammoniakalische Silberlösung und zeigte sich nach der Analyse als unverändertes Aldol.

0·1357 *g* Substanz gaben 0·3457 *g* CO_2 und 0·1423 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf Aldol	Berechnet auf Glykol
C........	69·48	69·68	68·97
H........	11·65	11·73	12·6

Zweiter Versuch. Feingepulvertes dreiprozentiges Natriumamalgam wurde in zehnfachem Überschuß in eine wässerig alkoholische Lösung von Aldol eingetragen und durch einen kräftigen Strom CO_2 das entstehende Alkali neutral gehalten. Die Lösung des Natriums erfolgte ziemlich rasch. Nach etwa 2 Tagen hatte das Amalgam aufgehört einzuwirken. Es wurde nun vom abgeschiedenen Bicarbonat abfiltriert, die Lösung mit Schwefelsäure genau saturiert. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, getrocknet

und der nach Verdampfen des Äthers hinterbliebene Rückstand destilliert. Bei 10 *mm* Druck ging von 110 bis 114° ein Teil über, der als Aldol angesehen wurde. Das Thermometer stieg nun bis 125° C. Die Fraktion von 120 bis 125° hätte möglicherweise das Glykol sein können und wurde deshalb verbrannt.

0·185 *g* Substanz gaben 0·4715 *g* CO_2 und 0·1932 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf Aldol	Berechnet auf Glykol
C........	69·51	69·68	68·97
H........	11·6	11·73	12·6

Außerdem reduzierte diese Fraktion Silbernitratlösung ebenso wie das Aldol, wonach also kein Zweifel bestehen konnte, daß sie nur durch Überhitzung höher übergegangenes Aldol war.

Dritter Versuch. Da die Reduktion mit Natriumamalgam resultatlos verlief, wurde ein Versuch mit Natrium unternommen, bei sorgfältiger Neutralisation mit Schwefelsäure. In die alkoholische Aldollösung wurden kleine Mengen Natrium zugleich mit der dafür berechneten Menge Schwefelsäure eingetragen. Um die bei der Reaktion eintretende Erwärmung hintanzuhalten, wurde gekühlt. Nachdem das Natrium — es war zehnfacher Überschuß angewendet worden — eingetragen war, zeigte die Flüssigkeit neutrale Reaktion. Es wurde vom abgeschiedenen schwefelsauren Natron abfiltriert, der Alkohol abdestilliert und das zurückgebliebene Öl destilliert. Bei 19 *mm* Druck ging alles von 80 bis 100° über. Das konnte kein Glykol sein. Die Temperatur entspricht vielmehr dem Siedepunkt des ungesättigten Aldehydes, der, gemengt mit seinen Reduktionsprodukten, sich gebildet hatte. Dafür sprach auch die rasche Entfärbung von Bromwasser und der charakteristische Geruch.

Es wurde noch ein letzter Versuch mit Zink in essigsaurer Lösung gemacht. Es war von vornherein zu erwarten, daß das Aldol in saurer Lösung nicht beständig sein werde, was sich auch bestätigte. Die alkoholwässerige Lösung wurde mit einem

großen Überschuß von Zinkspänen und verdünnter Essigsäure versetzt. Als nach zweiwöchentlichem Stehen der größte Teil des Zinks in Lösung gegangen war, wurde vom abgeschiedenen Zinkacetat abfiltriert, mit Soda neutralisiert und die Lösung wie früher verarbeitet. Das erhaltene Produkt verhielt sich in allen Stücken ebenso wie das bei dem Versuch mit Natrium erhaltene. Es waren auch hier die ungesättigten Produkte entstanden.

Kohn gibt an, er hätte auch bei Aluminium- und Natriumamalgam den ungesättigten Aldehyd erhalten. Das ist wohl nur auf die Verunreinigungen zurückzuführen, die seinem Aldol anhafteten und wodurch dasselbe sehr viel an Beständigkeit einbüßte. Die bei den letzten zwei Versuchen von mir gemachten Erfahrungen stimmen mit seinen überein. Warum sich aber das Aldol der Reduktion widersetzt, wo doch andere sich ganz leicht reduzieren lassen, dafür konnte keine Erklärung gefunden werden. Tatsächlich tritt ja mit steigender Kohlenstoffkette der Charakter der einzelnen Gruppe zurück, was schon daraus gesehen werden kann, daß das Aldol an der Luft unverändert aufbewahrt werden kann, während die niedrigeren Aldehyde dabei sehr rasch der Oxydation unterliegen. Möglicherweise ist hierin die Ursache zu suchen.

Nachdem also ein Konstitutionsbeweis auf Grund des Glykols nicht ausgeführt werden konnte, wurden Oxydationsversuche in Angriff genommen.

Oxydation mit Silberoxyd.

Die auf 5 *g* berechnete Menge Silberoxyd, auf 1 Molekül Aldol $1^1/_2$ Moleküle Ag_2O, wurde in Wasser aufgeschlämmt und das Aldol in Pulverform zugefügt. Unter häufigem Umschwenken wurde diese Mischung auf dem Wasserbade erwärmt bei etwa 80° C. Bald begann sich ein immer dichter werdender Silberspiegel abzuscheiden, bis nach etwa 3 Stunden vom Niederschlag abfiltriert und mit heißem Wasser nachgewaschen wurde. Hierauf versuchte ich, die Lösung so rasch wie möglich auf dem Wasserbad einzuengen, um so das Silbersalz zu erhalten. Doch färbte sich die Flüssigkeit bald von

kolloidalem Silber braunrot und wurde immer dunkler, bis sich ein Anflug auf der Schale bildete. Da auf diese Weise kein analysenreines Salz zu erhalten war, wurde die freie Säure dargestellt, indem das Silber mit Alkali gefällt wurde. Vom Niederschlag abfiltriert, wurde die Lösung ausgeäthert, um neutrale Oxydationsprodukte zu entfernen, hierauf mit Schwefelsäure angesäuert, wobei die Flüssigkeit von fein verteilten Tröpfchen sich trübte. Mit Äther geschüttelt klärte sich die Lösung. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb eine sirupöse Flüssigkeit, die intensiv nach Valeriansäure roch und, im Vakuum über Kali aufbewahrt, über Nacht zu zierlichen Kristallaggregaten erstarrt war. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äther stellte das Produkt weiße, nadelförmige, geruchlose Kristalle dar, die sehr an das Aldol erinnern. Sie wurden einer Schmelzpunktsbestimmung unterzogen, der bei 81 und 82° C. gefunden wurde. Die Verbrennungsanalyse stimmt auf die aus dem Aldol sich ergebende Säure.

I. 0·1198 *g* Substanz gaben 0·2820 *g* CO_2 und 0·1075 *g* H_2O.
II. 0·1762 *g* Substanz gaben 0·4145 *g* CO_2 und 0·1652 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet auf $C_{10}H_{20}O_3$
	I.	II.	
C	64·21	64·15	64·37
H	10·8	10·42	10·64

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure in verdünntem Ammoniak gelöst, stark eingedampft, bis die alkalische Reaktion verschwunden war, erkalten gelassen und Silbernitrat zugesetzt, worauf das Silbersalz in weißen käsigen Flocken ausfiel. Der Niederschlag wurde mit Wasser gut gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Silberbestimmung gab:

I. 0·1973 *g* Substanz 0·0718 *g* Ag.
II. 0·213 *g* Substanz 0·0779 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet auf $C_{10}H_{19}O_3Ag$
Ag	36·39	36·5	36·61

Beim Versuche, das Silbersalz kristallisiert zu erhalten, entstand zwar beim Konzentrieren der Lösung an der Oberfläche eine faltige Haut, die aber ebensowenig wie das beim Abkühlen sich abscheidende Salz kristallinische Struktur zeigte. Es hatte sich nur wenig verfärbt, zum Unterschied von der Lösung des rohen Salzes, bei dem es wahrscheinlich nur durch mitgerissenes Aldol bedingt war. Das Silbersalz ist in heißem Wasser leicht, in kaltem aber schwerer löslich. In Alkohol ist es in der Hitze etwas löslich.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Zerriebenes Aldol wurde mit wenig Wasser aufgeschwemmt und eine zweiprozentige neutrale Lösung von Kaliumpermanganat in der berechneten Menge zugesetzt. Die Lösung wurde in kleinen Portionen zugegeben, wobei gewartet wurde, bis immer die vorhergehende Menge verbraucht war. Anfangs geschah dies rasch, doch wurde die Einwirkung langsamer, bis schließlich mit dem Rest über Nacht stehen gelassen wurde. Es wurde dann noch eine Weile auf dem Wasserbad erhitzt, wodurch sich der Braunstein in kompakterer Form abschied. Man sah jetzt schon, daß nicht das ganze Aldol verbraucht worden war, denn der Niederschlag war reichlich mit kristallinischem Pulver durchsetzt. Nach dem Abfiltrieren wurde die neutrale Lösung ausgeäthert, dann etwas eingedampft und mit Schwefelsäure angesäuert und die nun freigemachte Säure, die sich milchig abschied, in Äther aufgenommen. Derselbe wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb, ebenso wie bei der Oxydation mit Silberoxyd, eine sirupöse Flüssigkeit, die ebenso wie dort stark nach Valeriansäure roch. Nach zwölfstündigem Stehen über Kali war sie erstarrt. Mehrmals umkristallisiert, ergab das Produkt den Schmelzpunkt 81 bis 83° und hatte dasselbe Aussehen wie das mit Silberoxyd

erhaltene. Um ganz sicher zu gehen, wurde eine Verbrennung gemacht.

0·1572 *g* Substanz gaben 0·3706 *g* CO_2 und 0·1487 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{20}O_3$
C	64·29	64·37
H	10·51	10·64

Die Oxydation war also in beiden Fällen im selben Sinne verlaufen, und zwar so, daß die Aldehydgruppe zur Carboxylgruppe wurde. Es entstand die Säure von der Konstitution:

$$(CH_3)_2:CH.CH_2.CHOH.\underset{\substack{|\\ C\langle^{O}_{OH}}}{CH}.CH:(CH_3)_2$$

An Spaltungsprodukten entstand in beiden Fällen nur Valeriansäure und die nur in geringer Menge. Es war die Kohlenstoffkette bei der sekundären Alkoholgruppe gesprengt worden unter Bildung von Valeriansäure und Valeraldehyd, welch letzterer sofort zu einem zweiten Molekül Säure oxydiert wurde. Dieser Umstand ist ein Beweis dafür, daß die für die Säure und daher auch die für das Aldol angenommene Formel richtig ist.

Es wurde nun versucht, die Säure zu destillieren, um wenn möglich ihren Siedepunkt festzustellen oder ihre Zersetzungsprodukte zu erfahren, die sich dabei bilden. Die Säure könnte da entweder in Valeriansäure und Valeraldehyd zerfallen oder unter Wasserabspaltung ungesättigte Säure liefern. Der Versuch zeigte, daß die Säure im Vakuum sich unzersetzt destillieren läßt. Sie ging bei einem Drucke von 18 *mm* bei 163° C. über, kondensierte sich sofort im Kühlrohr zu einer zähen Flüssigkeit, welche rasch Kristalldrusen anzusetzen begann, worauf sie bald ganz erstarrte. Selbst bei viermaligem Destillieren blieben die Verhältnisse gleich. Das Destillat hatte einen Schmelzpunkt von 81° C. Unter diesen Verhältnissen

ist also die Säure beständig. Ich ging nun daran, sie bei gewöhnlichem Drucke zu destillieren. Die Dämpfe gingen da bei einer Temperatur von 240 bis 244° über. Ein Teil blieb im Kühlrohr zurück als zähe Flüssigkeit, ein anderer Teil hatte sich in der Vorlage angesammelt. Die Flüssigkeit im Kühlrohr erstarrte ganz, es war unzersetzt gebliebene Säure, wie eine Schmelzpunktsbestimmung ergab. Die Flüssigkeit in der Vorlage war ziemlich leicht beweglich, ungefärbt, reagierte stark sauer, reduzierte ammoniakalische Silberlösung nicht und entfärbte Bromwasser rasch; alles Eigenschaften, die einer ungesättigten Säure zukommen. Die Säure hatte sich zur Hälfte etwa zersetzt, und zwar verlief die Spaltung analog der des Aldols beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck; es spaltet sich Wasser ab.

Was die Oxysäure noch anbelangt, so ist sie in Äther und Alkohol gut löslich, in kaltem Wasser wenig, besser in heißem. Nach Erkalten der heißen Lösung kristallisiert sie in zierlichen Büscheln aus. Erhitzt man die Säure über den Schmelzpunkt, so besitzt sie schon einen bedeutenden Dampfdruck, indem sich die gebildeten Dämpfe an den kälteren Partien kristallinisch kondensieren, was wie Sublimation anzusehen ist. Die Ausbeute, die man an Säure erhält beim Oxydieren, ist beiläufig 15%, doch kann das unangegriffene Aldol immer wieder verwendet werden.

L. Kohn hatte eine auf ähnlichem Wege erhaltene, aber aus Valeraldehyd des Gährungsamylalkohols, respektive aus dessen Aldol herstammende und daher notwendigerweise unreine Säure in Händen vom Schmelzpunkt 56° C. Derselbe dürfte nur durch Verunreinigungen so stark herabgedrückt worden sein; sagt doch Kohn, die Säure wäre erst nach Monaten fest geworden und er habe nur den gut abgepreßten Kuchen zur Bestimmung herangezogen. Die Säure, die Hantzsch und Wohlbrück fanden und der sie dieselbe Formel zuschrieben, mit dem Schmelzpunkt 120° C., dürfte wohl ein andrer Körper sein, denn schon mehrere Autoren sind mit der Arbeit in Widerspruch gestanden.

Durch das Verhalten der Säure ist, glaube ich, die Konstitution genügend festgelegt. Denn die oxydative Spaltung

einerseits in Valeriansäure, andrerseits die Bildung der ungesättigten Säure beim Destillieren, eine Eigenschaft aller β-Oxysäuren, lassen wohl kaum eine andere Deutung zu.

Zum Schluß erlaube ich mir noch, Herrn Hofrat Lieben für das große Interesse, das er meinen Untersuchungen entgegen brachte, und auch Herrn Dr. Pomeranz meinen Dank auszusprechen.

Über einige neue Kondensationen von *o*-Aldehydocarbonsäuren mit Ketonen

von

stud. phil. **Alfred Luksch.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1904.)

Vor längerer Zeit hat Goldschmiedt[1] die Kondensationsprodukte, welche Opiansäure mit Aceton und Acetophenon unter dem Einflusse verdünnter Alkalien bildet, beschrieben. Die eingehendere Untersuchung dieser und ähnlicher Körper ist später von seinen Schülern durchgeführt worden. Unter andern wurden vor kurzem von Zink[2] auch Verbindungen studiert, die bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf die Kondensationsprodukte der Naphtaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon entstehen und denen — dem einen die Konstitution eines Phenacylnaphtalimidins, dem andern die eines Acetonylnaphtalimidins mit einiger Wahrscheinlichkeit — zugeschrieben wurden. Das farblose Phenacylnaphtalimidin lagert sich beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge oder Salzsäure in ein gelbes Isomeres um, dessen Konstitution noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist. Beim Acetonylnaphtalimidin gelang die Isolierung des gelben Umwandlungsproduktes in reinem Zustande nicht. Über Aufforderung des Herrn Prof. Goldschmiedt habe ich es nun unternommen, Ammoniak auf die anderen, früher im hiesigen Laboratorium

[1] Monatshefte für Chemie, *12*, 474 (1891).

[2] Monatshefte für Chemie, *22*, 813 (1901).

dargestellten Kondensationsprodukte der Opiansäure und Phtalaldehydsäure einwirken zu lassen und die etwa entstehenden Verbindungen näher zu untersuchen. Da hiebei abweichende Beobachtungen gemacht worden sind, wurden, um die Zahl der in Bezug auf das Verhalten zu Ammoniak zu prüfenden Verbindungen zu vermehren, noch eine Reihe von Kondensationen der Opiansäure mit anderen Ketonen ausgeführt. Ich möchte gleich an dieser Stelle erwähnen, daß nur das Mekoninmethylisopropylketon bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak einen analysenfähigen Körper geliefert hat; dieser besitzt aber nicht analog den von Zink dargestellten Verbindungen die Konstitution eines Imidins, sondern die eines Oxysäureamids, weshalb die eigentliche mir gestellte Aufgabe im Verlaufe dieser Arbeit nicht erfüllt erscheint.

Neue Kondensationen von Opiansäure mit Ketonen.

Mekoninmethyläthylketon.

CH_3
O
CH_3O — C = O
$>$ O
— CH — CH_2 — CO — C_2H_5

10 *g* Opiansäure wurden mit 800 *g* Wasser und 40 cm^3 zehnprozentiger Natronlauge in Lösung gebracht und mit 3·5 *g* Methyläthylketon versetzt. Diese Lösung wurde durch 24 Stunden einer Temperatur von etwa 35° C ausgesetzt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure setzte sich ein gelbes Öl ab, das rasch erstarrte; die gelb gefärbte, kristallinische Masse wurde mit verdünnter, kalter Lösung von Natriumbikarbonat gewaschen, wodurch etwas anhaftende Schmiere, sowie unveränderte Opiansäure entfernt werden. Dann wird mit kaltem Wasser gut nachgewaschen und aus Alkohol öfter umkristallisiert. Man erhält auf diese Weise schöne, weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 128 bis 132°.

Was die Ausbeute anlangt, so ist sie bei der erwähnten Temperatur am besten; denn ein Überschreiten dieser Temperatur hat Zunahme von gelben Schmieren zur Folge und bei

Zimmertemperatur findet die Einwirkung nur in geringem Maße statt.

Der Körper ist in kaltem Wasser kaum, in kochendem jedoch sehr merklich löslich; Alkohol nimmt in der Kälte sehr wenig, beim Erwärmen viel von ihm auf; in Äther ist er sehr wenig löslich, hingegen in Chloroform und Eisessig leicht. Kalte Kalilauge löst ihn nur bei längerem Stehen, beim Erwärmen jedoch leicht mit gelber Farbe, wobei Zersetzung in die Komponenten erfolgt. In Karbonaten löst sich der Körper erst in der Siedehitze auf. Eine Lösung der Substanz in Eisessig, der etwas Brom zugesetzt wird, wird nicht entfärbt, auch nicht beim Erwärmen.

Bei der Verbrennung lieferten 0·1136 *g* Substanz 0·2635 *g* Kohlendioxyd und 0·0625 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_5$
C	63·26	63·63
H	6·11	6·06

Es hat also ein Molekül Säure mit einem Molekül Keton unter Wasseraustritt reagiert:

$$C_{10}H_{10}O_5 + C_4H_8O_2 = C_{14}H_{16}O_5 + H_2O.$$

Die Substanz ist als Mekoninmethyläthylketon zu bezeichnen. Die gleichzeitige Bildung eines Produktes aus 2 Molekülen Opiansäure mit einem Molekül Methyläthylketon konnte selbst bei Anwendung der doppelten Säuremenge nicht beobachtet werden.

Was die Konstitution dieser Verbindung betrifft, so ist nicht daran zu zweifeln, daß sie eine analoge ist, wie jene der früher von Goldschmiedt und seinen Schülern dargestellten Kondensationsprodukte von *o*-Aldehydosäuren mit Ketonen; es sind demnach »Pseudosäuren«, welche bei der Neutralisation mit Alkali ihre Konstitution, wie nachstehende Gleichung zum Ausdruck bringt, verändern:

$$(OCH_3)_2C_6H_2\langle\begin{matrix}C=O\\ \rangle O\\ CH-CH_2-CO-C_2H_5\end{matrix} + KOH =$$

$$(OCH_3)_2C_6H_2\langle\begin{matrix}COOK\\ CH=CH-CO-C_2H_5\end{matrix} + H_2O.$$

Die Substanz zeigt, wie zu erwarten war, bei der Titration »zeitliche Neutralisationsphänomene«. 0·1195 *g* Substanz wurden in wässeriger, alkoholischer Lösung titriert. Die Verzögerung des Farbenumschlages währte sowohl in der Kälte als auch in der Siedehitze wenige Minuten.

Endreaktion nach Zusatz von 4·8 cm^3 $^1/_{10}$ Normalkali

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_5$
Molekulargewicht	249	264

Mekoninmethylpropylketon:

$$\begin{matrix} & CH_3 & \\ & O & \\ CH_3O & \langle C_6H \rangle & -C=O \\ & & \rangle O \\ & & -CH-CH_2-CO-CH_2-CH_2-CH_3. \end{matrix}$$

Zur Darstellung dieser Substanz wurde genau so verfahren wie in dem vorher beschriebenen Falle; statt der dort angegebenen Menge Methyläthylketon kam selbstverständlich die äquivalente Menge Methylpropylketon zur Anwendung. Das wie dort behandelte Rohprodukt lieferte, mehrmals umkristallisiert, kleine Nadeln, die bei 91 bis 95° schmolzen.

Die Substanz ist in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol in der Wärme löslich; auch Chloroform und Eisessig sind in der Wärme treffliche Lösungsmittel.

Die Analyse lieferte nachstehendes Resultat: 0·1379 *g* Substanz gaben 0·3266 *g* Kohlendioxyd und 0·0767 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_5$
C	64·59	64·74
H	6·18	6·47

Das Verhalten dieses Körpers gegen Reagentien, insbesondere gegen Brom, Kalilauge und Natriumbicarbonat ist völlig entsprechend dem des Mekoninmethyläthylketons. Bei der Titration von 0·1198 *g* der Pseudosäure in wässerig alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge und Phenolphtaleïn war auf Zusatz der ersten Tropfen Alkali keine Verzögerung der Neutralisation zu konstatieren; später währte dieselbe einige Minuten.

Bleibende Endreaktion nach Zusatz von 4·5 cm^3 $^1/_{10}$ *n* KOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_5$
Molekulargewicht	266	278

Mekoninmethylisopropylketon:

```
            CH3
            O
CH3O  /\  —C = O
     |  |  >O           /CH3
     |  | —CH—CH2—CO—CH
      \/                \CH3
```

Dieses Kondensationsprodukt erhält man wie die früheren aus Opiansäure und Methylisopropylketon. Der reine Körper schmilzt bei 88° bis 91°. Er ist in kaltem Wasser und Alkohol kaum, in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich. Äther und Benzol sind bereits in der Kälte gute Lösungsmittel. In dem Verhalten gegen Alkalien und Alkalicarbonate unterscheidet er sich nicht von den übrigen analogen Verbindungen.

Bei der Verbrennung gaben 0·1486 *g* Substanz 0·3520 *g* Kohlendioxyd und 0·0820 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_5$
C..........	64·60	64·74
H	6·13	6·47

Bei der Titration dieses Körpers ist die Neutralisationsverzögerung sehr abhängig von den Bedingungen des Versuches: so ist sie z. B., wenn die Titration in der Kälte ausgeführt wird, eine starke, wenn man aber bei Siedehitze titriert, eine nur wenige Minuten währende.

Einwirkung von Hydroxylamin.

Mekoninmethyläthylketoxim.

4 *g* Keton wurden in 200 *g* Alkohol unter Erwärmung gelöst und der Lösung 4 *g* salzsaures Hydroxylamin, in wenig Wasser gelöst, zugesetzt; in der Kälte findet keine Einwirkung statt. Nachdem aber die Lösung acht Stunden am Rückflußkühler gekocht worden war, kristallisierte das Oxim beim Erkalten aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol konnten kleine, glitzernde Kriställchen vom Schmelzpunkt 109° bis 112° erhalten werden.

0·3275 *g* Substanz gaben bei 743 *mm* und 19° C 15·1 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{17}O_5N$
N..........	5·17	5·02

Bei Anwendung einer alkalischen Hydroxylaminlösung ist es mir nicht gelungen, ein Oxim zu gewinnen.

Versuche, ein isomeres Oxim, wie dies beim Mekoninmethylisopropylketoxim gelingt, zu erhalten, schlugen fehl.

Mekoninmethylpropylketoxim.

Auch bei diesem Kondensationsprodukte führte nur Oximieren in der Wärme zum Ziele: Die alkoholische Lösung

von 4 *g* Substanz wurde mit der vierfachen berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins (4 *g*), das in etwas Wasser gelöst worden war, versetzt und durch acht Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdunsten des überschüssigen Alkohols erhielt ich einen weißen Körper, der nach öfterem Umkristallisieren aus Alkohol weiße Kristalle ergab, die bei 153 bis 157° schmolzen.

0·3201 *g* Substanz lieferten bei 744 *mm* und 19° C 15·1 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{19}O_5N$
N	5·02	4·77

Auch bei diesem Oxim wurde die Bildung eines zweiten, mit ihm isomeren, nicht beobachtet.

Die zwei Mekoninmethylisopropylketoxime.

4 *g* Kondensationsprodukt wurden in 80 *g* Alkohol gelöst, die Lösung mit 3 *g* salzsaurem Hydroxylamin versetzt und längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es schieden sich verfilzte, weiße Nadeln ab, die, aus Alkohol umkristallisiert, bei 110° schmolzen.

Die Substanz wird von Wasser, Alkohol und Benzol in der Wärme, von Aceton, Chloroform und Eisessig bereits in der Kälte gelöst. Äther nimmt den Körper auch in der Wärme nicht auf. Bei der Analyse gaben:

I. 0·1210 *g* Substanz 0·2717 *g* Kohlendioxyd und 0·0662 *g* Wasser.

II. 0·1800 *g* Substanz lieferten bei 751 *mm* und 20° C 8 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{15}H_{19}O_5N$
C	61·24	—	61·43
H	6·08	—	6·48
N	—	5·01	4·77

Dasselbe Oxim erhält man auch aus alkalischer Hydroxylaminlösung:

4 *g* Mekoninmethylisopropylketon wurden in Alkohol und 35 cm^3 Natronhydratlösung von 10% gelöst und dazu die Lösung von 2·5 *g* salzsaurem Hydroxylamin in wenig Wasser gegeben. Nach dreitägigem Stehen wurde angesäuert und ich erhielt weiße Nadeln, die sich, wie schon erwähnt, mit dem aus saurer Lösung gewonnenen Oxim vom Schmelzpunkt 110° als identisch erwiesen.

Bei der Schmelzpunktbestimmung wurde die Beobachtung gemacht, daß, nachdem das Oxim bei 110° geschmolzen war, es später mit gelber Farbe wieder erstarrt und dann konstant bei 223° schmilzt. Wie nun die nähere Untersuchung zeigte, vollzieht sich die Umwandlung des niedriger schmelzenden Körpers in den höher schmelzenden, intensiv grün gefärbten auch bei längerem Erhitzen im Trockenschranke auf 100° C, und zwar ohne Gewichtsverlust. Diese grün gefärbten Nadeln konnten, aus Wasser oder Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, leicht rein und schön farblos, seidenartig glänzend erhalten werden, ohne daß der Schmelzpunkt eine Veränderung erfahren hätte. Dieser Körper ist in heißem Wasser und Alkohol viel schwerer löslich als das tiefer schmelzende Oxim; Aceton, Chloroform und Eisessig lösen in der Wärme, Benzol jedoch nicht.

Die Verbrennung lieferte folgendes Resultat:

I. 0·1310 *g* Substanz gaben 0·2940 *g* Kohlendioxyd und 0·0779 *g* Wasser.

II. 0·1300 *g* Substanz lieferten bei 737 *mm* und 21° C 6 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{15}H_{19}O_5N$
C	61·20	—	61·43
H	6·70	—	6·48
N	—	5·0	4·77

Wird die Oximierung mit freiem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung bei 100° C unter Druck ausgeführt, so erhält man, wie zu erwarten war, das bei 223° schmelzende Oxim, das auf diese Weise in sehr guter Ausbeute gewonnen werden kann.

Das Mekoninmethyläthylketoxim, das Mekoninmethylpropylketoxim und das bei 110° schmelzende Mekoninmethylisopropylketoxim mußten, da die Oximierung in saurer Lösung vorgenommen worden war, in der Pseudoform reagieren, womit auch im Einklange steht, daß sich ihre alkoholischen Lösungen gegen Lackmus neutral verhalten, daß die Oxime ferner in Alkalien, Alkalikarbonaten und Bikarbonaten erst beim Erwärmen in Lösung gehen. Als ich die alkoholische Lösung des tiefer schmelzenden Mekoninmethylisopropylketoxims mit wässerigem Alkali titrierte, zeigte es sich, daß die Neutralisation nur mit großer Verzögerung vor sich ging.

0·1320 *g* Mekoninmethylisopropylketoxim (110°) wurden in wässerig alkoholischer Lösung titriert. Beim Zusatz von ungefähr zwei Dritteln der zur Neutralisation nötigen Menge Alkali zeigte sich eine starke, mehrere Stunden andauernde Verzögerung.

Bleibende Endreaktion nach Zusatz von 4·6 *cm*³ $^1/_{10}$ n. KOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{19}O_5N$
Molekulargewicht......	287	293

Die Substanz ist daher als Oxim der »Pseudosäure« anzusehen und es kommt ihr nachstehende Strukturformel zu:

```
          CH3
           O
         /   \
  CH3O  /     \—C = O        NOH
       |       |    \             ||   /CH3
       |       |     >O           ||  /
       |       |    /
        \     /—CH—CH2—C—CH
         \   /                    \
                                   \CH3
```

Für das Mekoninmethyläthylketoxim und das Mekoninmethylpropylketoxim gelten selbstverständlich die analogen Formeln.

Ein ganz anderes Verhalten zeigt das bei 223° schmelzende Mekoninmethylisopropylketoxim, das mit dem tiefer schmelzenden Oxim, der Analyse zufolge, isomer ist. Es ist in kalten Alkalien glatt, in kalten Karbonaten beim längeren Schütteln löslich. Die Substanz ist auch glatt titrierbar, was auf das Vorhandensein einer Karboxylgruppe hinweist. Da dieses Ketoxim ferner die leichte Spaltbarkeit der früher erwähnten Oxime in Keton und Hydroxylamin durch konzentrierte Salzsäure auch zeigt, ist seine Struktur als Isoxazolinderivat ausgeschlossen. Es besteht also zwischen dem niedriger und dem höher schmelzenden Oxim die Beziehung von »Pseudosäure« zu »Säure«, wie dies Fulda[1] auch für die beiden Oxime, die Hamburger[2] durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Phthaliddimethylketon erhalten hat, nachgewiesen hat.

Einwirkung von Ammoniak auf die Kondensationsprodukte.

Bei der Einwirkung von wässerigem, alkoholischem oder ätherischem Ammoniak auf die Kondensationsprodukte der Opiansäure und Phtalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon wurde die Beobachtung gemacht, daß die Ketone in braunrote, nicht kristallisationsfähige Schmieren verwandelt wurden, aus denen nur etwas unverändertes Ausgangsmaterial gewonnen werden konnte. Arbeiten unter Druck im Rohre führte zu partieller Zersetzung der Kondensationsprodukte. Auch Versuche, den Anilinrest, Phenylimid, in diese Substanzen einzuführen, mißlangen. Auf die von mir neu dargestellten und in Vorstehendem beschriebenen Kondensationsprodukte ließ ich ebenfalls konzentriertes, wässeriges Ammoniak einwirken; doch konnte nur bei dem Mekoninmethylisopropylketon ein stickstoffhältiger, kristallisierter Körper isoliert werden, während die beiden andern Ketone in gelbe, durchsichtige Harze umgewandelt wurden.

[1] Monatshefte für Chemie, XX, 714 (1899).

[2] Monatshefte für Chemie, XX, 714 (1899).

3 *g* Mekoninmethylisopropylketon wurden in nicht zu viel wässerigen Ammoniak suspendiert und unter Kühlung Ammoniakgas bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Die Substanz ging unter Salzbildung mit gelber Farbe in Lösung. Nach längerem Stehen in verschlossener Flasche fielen strahlenförmig angeordnete, weiße Kriställchen aus, welche, nachdem sie gut gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert worden waren, bei 141 bis 143° schmolzen.

Bei der Analyse lieferten:

I. 0·1250 *g* Substanz 0·2792 *g* Kohlendioxyd und 0·0775 *g* Wasser.

II. 0·1425 *g* Substanz bei 730 *mm* und 18° C 6·5 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{21}O_5N$
	I.	II.	
C	60·93	—	61·01
H	6·88	—	7·12
N	—	5·05	4·74

Es hat demnach 1 Molekül Ammoniak auf 1 Molekül Keton ohne Wasseraustritt reagiert:

$$C_{15}H_{18}O_5 + NH_3 = C_{15}H_{21}O_5N.$$

Der Körper ist in heißem Wasser und Alkohol sehr leicht, in Chloroform schwer, in Äther und Benzol unlöslich. Von Eisessig wird er schon in der Kälte leicht aufgenommen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz schön karminrot; beim Erhitzen findet ein Farbenumschlag in braunrot, grün und schließlich violett statt. Beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser entsteht ein brauner, flockiger Niederschlag. In Kali löst sich der Körper sehr leicht auf. Seine wässerige oder alkoholische Lösung wird beim Kochen mit Säuren oder Alkalien verseift; in letzterem Falle ist es leicht, die Abspaltung von Ammoniak zu konstatieren. Auf Grund seiner Zusammensetzung muß man diesem Reaktionsprodukt die Formel eines

Oxysäureamids zusprechen. Dessen Entstehung ist in vollständiger Übereinstimmung mit den Regeln, welche H. Meyer[1] für den Verlauf der Einwirkung wässerigen oder alkoholischen Ammoniaks auf Laktone aus den bekannten Tatsachen abgeleitet hat. In vorliegendem Falle dürfte der Vorgang durch nachstehende Gleichung zum Ausdrucke gebracht werden:

$$
\begin{array}{l}
\quad\quad\ CH_3 \\
\quad\quad\ \ O \\
CH_3O\!-\!C_6H_2\!\left\{\begin{array}{l} -C=O \\ \quad\ \rangle O \\ -CH-CH_2-CO-CH\!\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array} \end{array}\right. + NH_3 =
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{l}
\quad\quad\ CH_3 \\
\quad\quad\ \ O \\
CH_3O\!-\!C_6H_2\!\left\{\begin{array}{l} -CONH_2 \\ -\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CO-CH\!\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array} \end{array}\right.
\end{array}
$$

Bei vorsichtigem Erhitzen der Substanz im Wasserstoffstrome wurde sie nicht verändert, durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid verschmiert. Es wurde nun auch jener Weg eingeschlagen, der F. Bethmann[2] bei dem aus Orthoxylalphtalid, Thiele[3] bei jenem aus Cinnamylidendimethylkrotonlakton erhaltenen Oxysäureamid zur Gewinnung von Imidin geführt hatte. Das von mir dargestellte Oxyamid wurde kurze Zeit mit Eisessig gekocht; darauf wurde der größte Teil der Säure mit Soda abgesättigt und mit Wasser verdünnt; der größte Teil der Ausgangssubstanz war verschmiert und nur eine sehr kleine Menge konnte durch öfteres Umkristallisieren rein erhalten werden. So bekam ich glitzernde, weiße Blättchen, die bei 187° schmolzen.

Bei der Analyse lieferten:

I. 0·1345 *g* Substanz 0·2944 *g* Kohlendioxyd und 0·0813 *g* Wasser.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XX, 717 (1899).

[2] Ber. *32*, 1104 (1899).

[3] Annalen der Chemie, *306*, 245 (1899).

II. 0·1799 *g* Substanz bei 752 *mm* und 20° 7 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{17}H_{23}O_6N$
C	59·79	—	60·53
H	6·71	—	6·82
N	—	4·40	4·15

Diese Zusammensetzung stimmt annähernd mit jenem eines Acetylproduktes des Oxysäureamids. Die Acetylbestimmung, die nach Wenzel[1] ausgeführt wurde, lieferte ein, dieselbe Schlußfolgerung gestattendes Resultat:

0·3301 *g* Substanz erforderten 10·4 cm^3 KOH = 0·0447 *g* Acetyl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{23}O_6N$
CH_3CO	13·53	12·76

Dieses Verhalten meines Oxyamids ist vollständig in Übereinstimmung mit den von H. Meyer[2] aus einzelnen Literaturangaben abgeleiteten Sätzen, wonach die Bildung eines Imidins abhängig ist von dem Charakter der Hydroxylgruppe des betreffenden Oxysäureamids. Gehört nämlich das Hydroxyl einem tertiären oder aber sekundären, ungesättigten Alkohol an, wobei die doppelte Bindung dem Hydroxyl benachbart ist, so entsteht das Imid. Befindet sich jedoch diese Gruppe in einem primären Alkoholrest oder in einem sekundären gesättigten Alkohol — und das letztere ist bei meiner Substanz der Fall — so wird keine Imidbildung beobachtet.

Um ferner die Entscheidung zu treffen, ob bei der Einwirkung von siedendem Eisessig die Acetylgruppe ins alkoholische Hydroxyl oder in die Amidgruppe getreten ist,

[1] Monatshefte für Chemie, XX, 659 (1899).

[2] Monatshefte für Chemie, XX, 731 (1899).

wurde das Acetylderivat in Essigsäure gelöst und mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Nach kurzem Stehen fiel aus der gelb gefärbten Lösung ein weißer Körper aus, der die Eigenschaften einer Pseudosäure und, nachdem er mehrmals aus Alkohol umkristallisiert worden war, den Schmelzpunkt des Mekoninmethylisopropylketons zeigte. Damit ist die Strukturformel des Acetylproduktes gegeben. Denn läßt man salpetrige Säure auf ein acetyliertes Oxysäureamid einwirken, so entsteht, wenn Amidwasserstoff ersetzt ist, ein Nitrosamin, wenn dagegen Hydroxylwasserstoff ersetzt ist, entweicht der Stickstoff und man erhält einen stickstoffreien Körper.

Es möge mir zum Schlusse gestattet sein, der angenehmen Pflicht nachzukommen, meinem hochverehrten Lehrer, Prof. Guido Goldschmiedt, für die gütigen Ratschläge, mit denen er meine Arbeit unterstützte, sowie der löblichen »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen« für die mir zur Ausführung der vorliegenden Arbeit verliehene Subvention meinen besten Dank auszusprechen.

Über isomere *o*-Ketonsäureester

von

Guido Goldschmiedt, w. M. k. Akad., und **Alfred Lipschitz.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Vor etwa einem halben Jahre haben wir in kurzer Mitteilung[1] eine von uns durch Kondensation von Fluoren mit Phtalsäureanhydrid unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid dargestellte Säure — die Fluorenoylbenzoesäure — beschrieben, mit welcher uns eine wichtige und bemerkenswerte Tatsache festzustellen gelungen ist.

Aus dieser Säure konnte nämlich zum ersten Male mit Sicherheit die Bildung strukturisomerer Ester von *o*-Ketonsäuren — Analoga der von Wegscheider entdeckten isomeren *o*-Aldehydosäuren — gewonnen werden.

Diese Beobachtung hat Hans Meyer, welcher schon früher[2] bemüht gewesen ist, dieses oft, aber ohne Erfolg bearbeitete Problem, und zwar an der Benzoylbenzoesäure zur Lösung zu bringen, und der auch Andeutungen für die Existenz isomerer Ester dieser Säure gewonnen hatte, veranlaßt, sich dieser Frage wieder zuzuwenden. Er hat dieselbe inzwischen[3] im positiven Sinne für die genannte und andere Ketonsäuren zur Erledigung gebracht.

[1] Berl. Ber., XXXVI, 4034 (1903).

[2] Monatshefte für Chemie, *22*, 787 (1901).

[3] Monatshefte für Chemie, *25*, 475 (1904).

Auch wir haben noch einige ähnliche Fälle studiert, welche den gleichen Erfolg hatten, so daß bereits eine genügende Zahl isomerer Esterpaare von *o*-Ketonsäuren bekannt ist, um die Behauptung aufstellen zu dürfen, daß diese Art der Isomerie eine ebenso allgemeine Erscheinung ist als jene der schon so lange bekannten isomeren *o*-Aldehydosäureester.

In einem der untersuchten Fälle, die im nachstehenden mitgeteilt werden sollen, ist immer nur ein und derselbe Ester zur Beobachtung gelangt, nämlich bei der Fluorenonmethylsäure (1).

Bei der großen Ähnlichkeit der Struktur dieser Säure mit jener der Benzoylbenzoesäure:

CO CO

COOH COOH

ist es nicht zweifelhaft und auch leicht verständlich, weshalb die Erscheinung bei ersterer nicht auftritt. Die Diphenylbindung, das einzige die beiden Säuren Unterscheidende, ist in diesem Falle ein Hindernis für die Ringschließung.

Der ψ-Ester entsteht hier aus derselben Ursache nicht, welche der Bildung des Oxim- oder Hydrazonanhydrids, wie der eine [1] von uns gezeigt hat, im Wege steht. Wenn H. Meyer aus den Resultaten seiner Untersuchungen [2] zu dem Schluß kommt, daß »viele Umstände dafür sprechen«, daß die *o*-Ketosäuren im freien Zustande »Oxylaktone« sind, so kann das selbstverständlich für die Fluorenoncarbonsäure keine Geltung haben; dieser Säure muß vielmehr die Struktur einer Ketocarbonsäure zugesprochen werden. Noch in einem zweiten

---

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 886 (1902).

[2] Siehe nachstehende Abhandlung.

Falle, bei der β-Benzoylpicolinsäure, konnte bisher nur ein Ester, der bereits bekannte, erhalten werden.

o-Fluorenoylbenzoesäure.[1]

Die *o*-Fluorenoylbenzoesäure wurde durch Kondensation von je 30 *g* Fluoren und 20 *g* fein pulverisiertem Phtalsäureanhydrid mit 40 *g* fein verriebenem Aluminiumchlorid erhalten; als Lösungsmittel diente bei diesem Mengenverhältnis zirka $^1/_2$ *l* Petroläther (Fraktion zwischen 60 und 70°). Die träge verlaufende Reaktion mußte durch Erhitzen unterstützt werden. Nach ungefähr zweistündigem Sieden wurden etwa drei Viertel des Petroläthers abdestilliert und der Rest, welcher das überschüssige Fluoren in Lösung hält, noch heiß von dem am Boden des Gefäßes fest haftenden Kondensationsprodukt abgegossen. Der erkaltete Rückstand wurde mit Wasser vorsichtig zersetzt, das gebildete Aluminiumhydroxyd mit Salzsäure größtenteils in Lösung gebracht, die Fluorenoylbenzoesäure dem Rückstand durch mehrmalige Extraktion mit heißer verdünnter Sodalösung entzogen und daraus durch Salzsäure gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol und Eisessig zeigte sie den Schmelzpunkt 227 bis 230° (unkorr.); schon bei 220° ist Sintern der farblosen mikroskopischen Nädelchen wahrnehmbar. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv rotvioletter Farbe.

0·1776 *g* Substanz gaben 0·5237 *g* CO_2 und 0·0743 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{14}O_3$
C	80·42	80·28
H	4·65	4·46

In der zitierten vorläufigen Mitteilung war die Frage nach der Struktur der Fluorenoylbenzoesäure offen geblieben, insofern als die Substitution des Phtalsäurerestes in *p*-Stellung zur Diphenylbindung oder zur CH_2-Gruppe des Fluorens

[1] Berl. Ber., XXXVI, 4035.

erfolgen konnte. Durch die Destillation der Säure mit Zinkstaub wurde aber ein Benzylfluoren erhalten, das identisch war mit dem von Goldschmiedt[1] und später von Fortner[2] auf anderem Weg im hiesigen Laboratorium dargestellten Benzylfluoren.

Da Fortner[3] inzwischen für sein Benzylfluoren die Struktur

— CH_2 —

CH_2

nachgewiesen hat, so ergibt sich hieraus für unsere Säure mit Sicherheit die Strukturformel

— CO —

CH_2 COOH

Zur Charakterisierung der Säure wurde das Acetylderivat und das Oximanhydrid dargestellt.

Das Acetylprodukt erhält man durch mehrstündiges Erhitzen von 2 *g* Säure mit 6 cm^3 Essigsäureanhydrid am Wasserbade, wobei eine klare Lösung resultiert, die mit Alkohol versetzt wurde und aus der sich beim Abdunsten des gebildeten Essigesters das Acetylderivat abscheidet. Beim Umkristallisieren aus Methylalkohol (eventuell unter Verwendung von Tierkohle) scheidet es sich in reinweißen, verfilzten Nädelchen oder warzigen Aggregaten ab. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit der gleichen Farbennuance wie die Säure. Beim Erhitzen sintert es bei zirka 120° und schmilzt dann unscharf bei 150 bis 160°, da es offenbar in das Anhydrid der Fluorenoylbenzoesäure übergeht und deshalb keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt.

Das Oximanhydrid scheidet sich beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 3 *g* Säure, die mit einer konzentrierten

---

[1] Monatshefte für Chemie, *2*, 443 (1881).

[2] Ebenda, *23*, 921 (1902).

[3] Ebenda, *25*, 443 (1904).

wässerigen Lösung von je 1 *g* salzsaurem Hydroxylamin und kristallisiertem Natriumacetat versetzt ist, schon nach kurzer Zeit ab, da es in Alkohol sehr schwer löslich ist. Es kann aus Eisessig oder Alkohol umkristallisiert werden und schmilzt dann unter Zersetzung bei 237 bis 238°. In verdünnter Kalilauge ist es unlöslich, von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit zitronengelber Farbe aufgenommen. Am Lichte färbt sich das weiße Präparat gelb.

Beim Behandeln der Säure mit Ammoniak erhält man ein in der Kälte schwer lösliches Ammonsalz, aus dessen Lösung mit Silbernitrat das weiße, lichtbeständige Silbersalz gefällt wird, das bei 100° getrocknet werden kann.

0·3012 *g* des Silbersalzes gaben 0·0748 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}OCOOAg$
Ag.......	24·83	25·65

Wie schon l. c. angegeben, erhält man durch Einwirkung von Thionylchlorid und Behandeln des gebildeten Säurechlorids mit Methylalkohol einen Ester, der von dem durch Veresterung der Säure mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure oder des Silbersalzes mit Jodmethyl verschieden ist. Dieser schmilzt bei 126 bis 128° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, während jener einen Schmelzpunkt von 200 bis 202° besitzt und konzentrierte Schwefelsäure violettrot färbt wie die freie Säure. Auch ist er in Methylalkohol weit schwerer löslich als der erstere.

Dieser hochschmelzende Ester wurde auch auf folgendem Wege erhalten. Die Säure wurde in wasserfreiem Benzol gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid versetzt und einige Minuten am Wasserbade erhitzt, wobei das Phosphorchlorid sich auflöst. Nach dem Erkalten wurde Methylalkohol hinzugefügt und die klare Flüssigkeit mehrmals mit verdünnter Sodalösung und Wasser ausgeschüttelt. Dann wurde die Benzollösung durch ein trockenes Faltenfilter gegossen und das Benzol verjagt. Es hinterblieb der bei 200 bis 202° schmelzende Ester.

Beim Behandeln der Säure mit Phosphortrichlorid und Methylalkohol entstand keine nachweisbare Menge eines der beiden Ester, sondern ein andres Produkt, welches nicht näher untersucht wurde.

0·4373 g des bei 126 bis 128° schmelzenden Esters gaben bei der Methoxylbestimmung 0·2924 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{13}OCOOCH_3$
OCH_3	8·82	9·45

0·4157 *g* des bei 200 bis 202° schmelzenden Esters gaben bei der Methoxylbestimmung 0·2918 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{13}OCOOCH_3$
OCH_3	9·26	9·45

Fluorenonoylbenzoesäure.

5 *g* Fluorenoylbenzoesäure wurden in überschüssiger verdünnter Kalilauge gelöst und in die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit eine mäßig konzentrierte Lösung von 3 *g* Kaliumpermanganat langsam hinzugefügt. Nach dem Absaugen des ausgeschiedenen Braunsteins wurde aus dem gelb gefärbten Filtrate mit Salzsäure das Oxydationsprodukt gefällt und aus Eisessig umkristallisiert. Die lebhaft gelb gefärbte Säure schmilzt bei 248 bis 250° (unkorr.) und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit himbeerroter Farbe.

Um das Silbersalz zu erhalten, wurde das Ammonsalz durch Abdampfen einer Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak dargestellt. Aus der wässerigen Lösung desselben wurde mit etwas mehr als der theoretischen Menge Silbernitrat das lichtbeständige Silbersalz gefällt, welches nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol bei 100° getrocknet wurde.

0·4524 *g* Substanz gaben 0·1112 *g* Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{11}O_2COOAg$
Ag	24·58	24·83

Esterifikation des Silbersalzes mit Jodmethyl. Das Silbersalz wurde mit frisch destilliertem Jodmethyl übergossen und einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Sodann wurde von dem ausgeschiedenen Jodsilber abfiltriert. Nach dem Abdunsten des Jodmethyls hinterbleibt ein gelber Rückstand, der aus Eisessig umkristallisiert werden konnte. Schmelzpunkt: 160 bis 162°. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit zitronengelber Farbe.

0·3474 *g* Substanz ergaben 0·2397 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{11}O_2COOH_3$
OCH_3	9·10	9·06

Derselbe Ester wird auch erhalten, wenn man die Säure, welche in Methylalkohol schwer löslich ist, mit Methylalkohol übergießt, konzentrierte Schwefelsäure (zirka 1 cm^3 pro 1 *g*) hinzufügt und 2 bis 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung auf Kristallsoda gegossen, mit Wasser verdünnt und mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge wurden durch ein trockenes Faltenfilter gegossen, das Chloroform abdestilliert und der ölige Rückstand durch Übergießen mit Methylalkohol zur Kristallisation gebracht.

Darstellung eines Esters aus dem Säurechlorid. Die Säure wurde unter mäßigem Erwärmen in Thionylchlorid gelöst, das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum entfernt und der gelb gefärbte Rückstand mit Methylalkohol behandelt, wobei ein in dem zugesetzten Methylalkohol schwer lösliches Produkt entstand, das nach dem Umkristallisieren aus Eisessig den Schmelzpunkt 184 bis 186° zeigte und sich im Gegensatz

zu dem früher beschriebenen Ester in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe (wie die freie Säure) löst.

Die Methoxylbestimmung liefert folgenden Wert:

0·2573 *g* Substanz ergaben 0·1713 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{11}O_2COOCH_3$
OCH_3	8·78	9·06

Derselbe Ester wurde auch bei der Behandlung des mit Phosphortri- oder -pentachlorid dargestellten Säurechlorides mit Methylalkohol erhalten.

Auch von der Fluorenonoylbenzoesäure wurde ein Acetylderivat durch Erhitzen der Säure mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid und Fällen des gebildeten Produktes mit Alkohol dargestellt. Es schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 178 bis 180° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe.

Naphtoylbenzoesäure.[1]

Die Säure wurde nach der Angabe von Gabriel und Colman[2] dargestellt und nur durch Umkristallisieren aus Benzol unter Anwendung von Tierkohle gereinigt, zeigte dann aber noch nicht genau den angegebenen Schmelzpunkt. Trotzdem wurde daraus durch dreistündiges Erhitzen mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure (1 cm^3 für je 1 *g* Säure) ein Ester dargestellt, der, wie früher bei dem

[1] Nachdem wir die Entstehung isomerer Ester bei der Fluorenoylbenzoesäure festgestellt hatten, drängte sich uns mit Rücksicht auf den Umstand, daß die Benzoylbenzoesäure bis dahin immer ein negatives oder zweifelhaftes Resultat ergeben hatte, die Ansicht auf, es könnte vielleicht die Größe des in die Benzoesäure substituierend eintretenden Säureradikals für die Möglichkeit der Bildung der isomeren Ester von Belang sein. Aus diesem Grunde haben wir auch die Naphtoylbenzoesäure in den Kreis der Untersuchungen einbezogen und Diphenylenoxyd-keto-*o*-Benzoesäure sowie Carbazol-keto-*o*-Benzoesäure zu gleichem Zwecke dargestellt. Die Beschreibung dieser neuen Substanzen und ihrer Derivate soll gelegentlich folgen.

[2] Berl. Ber., *33*, 448.

Fluorenonoylbenzoesäureester nach der Neutralisation mit Soda, der Lösung mit Chloroform entzogen wurde. Nach dem Verjagen des Chloroforms hinterblieb ein gelbliches Öl, das nach dem Übergießen mit Methylalkohol beim Reiben mit einem Glasstäbchen schnell kristallisierte. Der so erhaltene Ester wurde durch wiederholtes Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt. Er scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in großen glänzenden Kristallen ab und zeigt den Schmelzpunkt 117 bis 120°. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit intensiv gelber Farbe, die bei längerem Stehen in Rot übergeht, während schon minimale Spuren der freien Säure konzentrierte Schwefelsäure intensiv violett färben. Die Methoxylbestimmung ergab folgenden Wert:

0·2312 *g* Substanz gaben 0·1832 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{11}OCOOCH_3$
OCH_3	10·45	10·69

Herr Prof. Pelikan, der die Liebenswürdigkeit hatte, die Kristalle durch Herrn Franz Bier messen zu lassen, teilt darüber folgendes mit:

»Die Kristallform ist monoklin. Nimmt man die Flächen *m*, *a*, *c* und *d* als (110), (100), (001) und ($\bar{1}$01) (siehe beistehende Figur), so ergibt sich das Achsenverhältnis

$$a:b:c = 1·3561:1:1·0897,$$
$$\beta = 74°$$

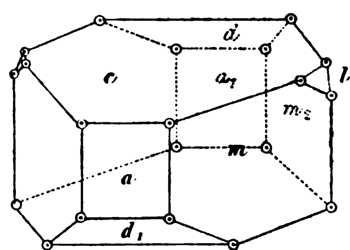


Fig. 1.

und die nicht an allen Kristallen auftretende Fläche *l* erhält das Zeichen (121).

Die lichtgelb gefärbten Kristalle besitzen eine ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach (110). Die Ebene der optischen Achsen liegt senkrecht zur Symmetrieebene. Auf (100) tritt die erste positive Bisektrix nahezu normal aus. Der Achsenwinkel ist klein.

Winkeltabelle.

	Gemessen	Gerechnet
* (100)—(110)	52° 31′	
(110)—(Ī10)	74° 57′	74° 59′
(Ī00)—(Ī01)	61° 12′ 30″	61° 13′ 30″
* (Ī01)—(001)	44° 46′ 30″	
* (001)—(100)	74°	
(110)—(001)	80° 23′	80° 20′ 40″
(121)—(110)	24° 15′	24° 21′
(121)—(Ī10)	66° 50′	66° 42′
(121)—(001)	61° 20′	61° 19′ 10″
(121)—(100)	64° 52′	64° 54′ 40″

Die der Berechnung des Achsenverhältnisses zu Grunde liegenden Winkel sind mit * bezeichnet.«

Der beschriebene Ester wurde sodann mit alkoholischer Kalilauge in der Siedehitze verseift und daraus nach starkem Verdünnen mit Wasser durch Salzsäure die Naphtoylbenzoesäure in ganz reinem Zustande vom angegebenen Schmelzpunkt erhalten. Es empfiehlt sich somit dieser Weg zur Reindarstellung der Säure und die folgenden Versuche wurden auch mit derart gereinigter Säure ausgeführt.

Veresterung mit Alkohol und Salzsäure. In die methylalkoholische Lösung der Säure wurde Chlorwasserstoff ohne Kühlung bis zur Sättigung eingeleitet und die Lösung sodann bei Zimmertemperatur einige Stunden stehen gelassen. Die mit Sodalösung schwach alkalisch gemachte Flüssigkeit wurde mit Chloroform erschöpft, aus dem sich beim Abdunsten der früher beschriebene Ester abscheidet, wie durch den Mischungsschmelzpunkt und die Farbenreaktion mit Schwefelsäure nachgewiesen wurde.

Esterifikation des Silbersalzes mit Jodmethyl. Das aus dem Ammonsalz durch Fällen mit Silbernitrat bereitete Silbersalz wurde mit Jodmethyl übergossen, wobei es sich auflöst. Aber schon bei Zimmertemperatur beginnt nach kurzer

Zeit die Abscheidung von Jodsilber, das nach etwa 3 Stunden abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat erhält man gleichfalls den Ester vom Schmelzpunkt 117 bis 120°.

Unerwarteterweise entstand derselbe Ester auch durch Behandeln des mit Thionylchlorid dargestellten Säurechlorids mit Methylalkohol.

Hingegen gelang es, den isomeren Ester aus dem mit Phosphortri- oder -pentachlorid bereiteten Säurechlorid zu erhalten.

Die Säure wurde unter Erwärmen in Phosphortrichlorid gelöst, wobei sich schon während des Erhitzens ein kristallinisches Produkt abscheidet. Nach dem Entfernen des überschüssigen Trichlorids im Vakuum wurde der Rückstand mit Methylalkohol behandelt, mit Wasser verdünnt, mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht und die Flüssigkeit sodann mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge wurden durch ein trockenes Faltenfilter gegossen und das Chloroform abdestilliert. Es hinterblieb ein zähes, gelbliches Öl, das beim Übergießen mit Methylalkohol und Reiben mit einem Glasstäbchen sofort erstarrte. Aus Methylalkohol umkristallisiert, erhält man den Ester in schönen Kristallen vom Schmelzpunkt 134 bis 137°. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit violetter Farbe wie die Säure.

Die Methoxylbestimmung ergab aus:

0·2496 *g* Substanz 0·1996 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{11}OCOOCH_3$
OCH_3	10·55	10·69

Herr Prof. Dr. Pelikan teilte über die Kristalle folgendes mit:

»Die Kristalle sind monoklin und sehr flächenarm. Meistens ist nur ein aufrechtes Prisma ($m = 110$) vorhanden, das durch die Fläche *c*, die als (001) genommen wurde, abgestutzt wird. Außerdem erscheinen an dem einen Ende der Kristalle zuweilen Pyramidenflächen in verschiedenen Lagen. Nimmt man eine

davon als $\bar{1}1\bar{1}$ (p in beistehender Figur), so erhalten die beiden anderen die Zeichen $\bar{1}1\bar{2}$ und $\bar{2}2\bar{3}$. Das Achsenverhältnis ist dann $a:b:c = 0 \cdot 6138:1:1 \cdot 5430$ und $\beta = 67° 16'$. Spaltblättchen nach (001) ergeben einen Achsenaustritt. Achsenebene ist die Symmetrieebene.

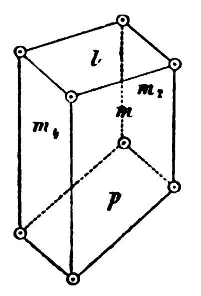


Fig. 2.

Die gemessenen Winkel (Mittelwerte) sind folgende:

$$m:m_4 = 59° \ 3'$$
$$m:m_2 = 120° \ 57'$$
$$m:c = 70° \ 21'$$
$$m_2:p = 33° \ 10'$$
$$m_3:p = 60° \quad «$$

Derselbe Ester entsteht auch, wenn man das Chlorid wie bei der Fluorenoylbenzoesäure mit Phosphorpentachlorid in Benzollösung bereitet und mit Methylalkohol behandelt.

Fluorenonmethylsäure (1).

Äthylester. Der eine von uns hat vor einiger Zeit[1] einen Äthylester dieser Säure aus dem mittels Thionylchlorid bereiteten Säurechlorid dargestellt. Derselbe Ester wurde nun auch noch erhalten bei der Esterifikation des mit Phosphortrichlorid gewonnenen Chlorids, aus dem Silbersalz mit Jodäthyl und bei der Veresterung mit wenig konzentrierter Schwefelsäure.

Der Schmelzpunkt der auf den verschiedenen Wegen gewonnenen Ester war stets derselbe, 84 bis 86°.[2]

Je zwei nach verschiedenen Methoden bereitete Präparate ergaben gemischt dieselbe Schmelztemperatur.

Methylester. Dieser Ester wurde nach denselben verschiedenen Verfahren dargestellt, die zur Bereitung des Äthylesters gedient hatten; er stellt schöne, gelbe, glänzende

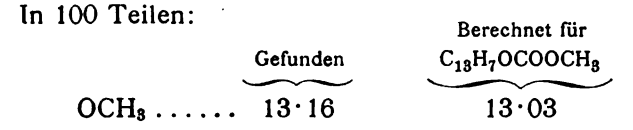
---

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 886 (1902).

[2] In der zitierten Abhandlung ist ein Druckfehler stehen geblieben; der Schmelzpunkt ist dort irrtümlich um 10° tiefer angegeben, was auch durch Kontrolle des alten Präparates festgestellt worden ist.

Nadeln dar, die bei 86 bis 89° schmelzen, und dieselbe Verflüssigungstemperatur zeigen auch Gemische von je zwei auf verschiedenem Wege erhaltenen Präparaten.

0·4385 *g* Substanz gaben 0·4376 *g* Jodsilber.



In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_7OCOOCH_3$
OCH_3	13·16	13·03

Beide Ester geben, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, schon in der Kälte sofort dieselbe schön bordeauxrote Lösung, die auch die freie Säure liefert, und aus beiden Präparaten wurde durch Verseifung die ursprüngliche Säure vom Schmelzpunkt 193° wiedergewonnen.

In der Einleitung wurden die Gründe hervorgehoben, welche die Ketonsäurestruktur für die Fluorenonmethylsäure (1) sehr wahrscheinlich machen; sie haben Geltung auch für die Ester.

Zusammenfassung.

Alle Ester, welche die gleiche Farbenreaktion geben wie die zugehörige freie Säure, besitzen den höheren Schmelzpunkt und wurden aus dem Chlorid erhalten, während die niedriger schmelzenden aus dem Silbersalz mit Jodmethyl oder durch Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure entstehen. Eine Ausnahme bildet nur die Naphtoylbenzoesäure insofern, daß auch das mit Thionylchlorid bereitete Säurechlorid den Ester mit niedrigem Schmelzpunkt liefert.

Zur Kenntnis des Kondensationsproduktes aus Formisobutyraldol und Acetaldehyd

von

Pharm. mag. **Edmund Weis.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Adolf Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Einer Aufforderung des Herrn Hofrates Lieben folgend, beschäftigte ich mich mit dem genaueren Studium des von Schachner aus Formisobutyraldol und Acetaldehyd dargestellten Kondensationsproduktes $C_7H_{14}O_3$.

Der zur Untersuchung benötigte Körper wurde in ähnlicher Weise, wie dies Schachner getan, gewonnen und gereinigt, nur wurden statt reinen Formisobutyraldols auch die bei der Reinigung abfallenden Kristallisationsgemische von Formisobutyraldol und Kondensationsprodukt zur Kondensation mit Acetaldehyd herangezogen, wodurch die großen Verluste der Methode bedeutend verringert wurden.

Auch wurde es vorgezogen, statt das Gemisch der Aldehyde mit der Hand zu schütteln, die Aldehyde samt der Pottaschelösung in einem gut schließenden, fest geschlossenen und zugebundenen Pulverglas einen Tag lang in der Schüttelmaschine eingespannt zu schütteln, was auch zur Verbesserung der Ausbeute beitrug.

Da die fraktionierte Kristallisation und insbesondere die Kristallabscheidung aus der letzten wässerigen Mutterlauge sich sehr zeitraubend erwies, zog ich es vor, die Auskristallisation des leichtest löslichen Anteils ($C_7H_{14}O_3$) nicht abzuwarten, sondern die Mutterlauge mit Äther zu extrahieren und den Äther verdunsten zu lassen.

Das auf diese Weise gewonnene Produkt wurde durch eine Elementaranalyse als der Formel $C_7H_{14}O_3$ entsprechend festgestellt. Der Versuch einer Bromaddition fiel negativ aus. Der von mir hergestellte Körper war also derselbe, der auch Schachner zur Untersuchung vorgelegen hatte.

Zur Konstitutionsbestimmung wurde vorerst ein Oxim des Kondensationsproduktes hergestellt, dann wurde das letztere reduziert und schließlich sein Acetylderivat bereitet.

A. Oxim.

4 *g* des Körpers $C_7H_{14}O_3$ wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat in folgender Weise oximiert: 17 *g* Hydroxylaminchlorhydrat wurden in wenig Wasser gelöst, etwas weniger als die berechnete Menge Soda zur Neutralisation der Salzsäure zugesetzt und nach dem Aufhören der Kohlensäureentwicklung zur möglichst konzentrierten wässerig-alkoholischen Lösung der zu oximierenden Substanz gegeben und 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Darauf wurde das Gemisch noch 6 Stunden mit aufgesetztem Rückflußkühler am Wasserbad erwärmt und endlich der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Äther geschüttelt, die ätherische Schichte von der wässerigen mit Hilfe des Scheidetrichters getrennt und mit frisch entwässertem Natriumacetat getrocknet. Der vom Natriumacetat abfiltrierte Äther wurde im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure verdunsten gelassen, worauf das Oxim als ein zähes, dicköliges, gelbliches Produkt von honigartigem Geruche zurückblieb. Damit wurde nun zunächst eine Elementaranalyse mit vorgelegter blanker Kupferspirale vorgenommen.

I. 0·1538 *g* Substanz gaben 0·2953 *g* CO_2 und 0·1306 *g* H_2O.
II. 0·3106 *g* Substanz gaben 0·5924 *g* CO_2 und 0·2673 *g* H_2O.

Hierauf wurde der Gehalt an Stickstoff nach Dumas ermittelt.

III. 0·1293 *g* Substanz lieferten bei 750·1 *mm* Druck und einer Temperatur von 15° C. 9·6 cm^3 Stickstoff.
IV. 0·1989 *g* Substanz lieferten bei 748·1 *mm* Druck und einer Temperatur von 18° C. 15·5 cm^3 Stickstoff.

Das Resultat dieser Analysen ergibt demnach auf 100 Teile Substanz:

	Gefunden				Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	$C_7H_{15}NO_3$	$C_7H_{13}NO_2$
C........	52·36	52·02	—	—	52·11	58·67
H........	9·52	9·65	—	—	9·40	9·17
N........	—	—	8·58	8·86	8·71	9·81

Das durch Oximierung erhaltene Produkt war demnach das dem Kondensationsprodukte $C_7H_{14}O_3$ entsprechende Oxim $C_7H_{15}NO_3$.

Es war also im Kondensationsprodukte nur ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom unter Wasseraustritt durch Hydroxylamin angegriffen worden.

B. Reduktion.

10 *g* des Körpers $C_7H_{14}O_3$ wurden in 200 *cm*³ Wasser unter Zusatz von zirka 50 *cm*³ Alkohol gelöst. Hierauf wurde die vierfache Menge des für 2 H berechneten Aluminiumamalgams zugesetzt. Die Bereitung des letzteren erfolgte in folgender Weise: Blanke Aluminiumblechstreifen wurden mit einigen Kubikzentimetern einer 50prozentigen wässerigen Kaliumhydroxydlösung zur Anätzung versetzt. Nach einigen Minuten wurde metallisches Quecksilber zugegossen und durch eine Viertelstunde geschüttelt. Die Streifen amalgamierten sich rasch. Das überschüssige Quecksilber und die Kalilauge wurden abgegossen, die Streifen rasch einige Male mit destilliertem Wasser zur Entfernung der Lauge abgewaschen und dann der oben angegebenen Lösung zugefügt. Es trat sofort Wasserstoffentwicklung ein, die nach zirka 48 Stunden beendet war, wodurch das Aluminium in Hydroxyd zerfiel, von dem dann abfiltriert wurde. Der auf dem Filter zurückbleibende Brei wurde mehrmals auf dem Saugfilter mit warmem Wasser nachgewaschen und dann neuerdings (einige Tage hindurch) mit warmem Wasser behandelt. Die erhaltenen Filtrate wurden mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung im Scheidetrichter von der wässerigen getrennt, dann mit frisch entwässertem Natriumsulfat versetzt und einen Tag lang stehen

gelassen. Hierauf wurde vom Natriumsulfat abfiltriert und der Äther zum größten Teile durch vorsichtige Destillation entfernt. Der Rückstand wurde im Vakuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Es blieb nach dem Verdunsten des Äthers eine dicköligen farblose Flüssigkeit im Gewichte von nicht ganz 2 *g* zurück.

Da die Ausbeute auffallend gering schien, wurde der abdestillierte Äther, um einen etwa bei der Destillation mitgegangenen Teil des Reduktionsproduktes konstatieren und eventuell weiter verwenden zu können, der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterblieb jedoch kein Rückstand. Es mußte daher bei der geringen Ausbeute der Aluminiumhydroxydbrei noch viel vom Reduktionsprodukte zurückgehalten haben. Daher wurde er mit Äther-Alkohol extrahiert und die Lösung verdunsten gelassen. Es resultierte eine dickölige, farblose Substanz, die auch nach längerem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum nicht fest wurde. Sie hatte keinen Geruch und einen bitteren Geschmack.

Trotzdem so die Ausbeute auf ungefähr 3·5 *g* gebracht, also fast verdoppelt wurde, muß sie als eine schlechte bezeichnet werden, da sie nur wenig mehr als ein Drittel der theoretischen Ausbeute betrug. Aber auch bei einer neuerdings mit 10 *g* Substanz vorgenommenen Reduktion gelang es nicht, eine bessere Ausbeute zu erzielen, trotz aller Bemühungen, das Magma vollständig zu erschöpfen. Vielleicht bleibt ein Teil des Reduktionsproduktes in der wässerigen Lösung zurück, die ich mit Äther zu extrahieren versucht hatte.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·4235 *g* Substanz gaben 0·8829 *g* CO_2 und 0·4224 *g* H_2O.
II. 0·1795 *g* Substanz gaben 0·3720 *g* CO_2 und 0·1743 *g* H_2O.

Daraus berechnen sich für 100 Teile Substanz:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_7H_{16}O_3$	$C_7H_{14}O_3$
C........	56·86	56·52	56·69	57·48
H........	11·18	10·89	10·90	9·68

Die Verbrennungsresultate stimmten daher für einen Körper von der Formel $C_7H_{16}O_3$. Daß im Reduktionsprodukte keine Aldehydgruppe mehr vorhanden war, ergibt sich daraus, daß mit ammoniakalischer Silberlösung auch nach längerem Erwärmen kein Silberspiegel entstand.

C. Acetylierung.

Hier ist vorauszuschicken, daß theoretisch folgende drei Acetylderivate des Körpers $C_7H_{14}O_3$ in Betracht zu ziehen waren:

1. Der Körper $C_{11}H_{18}O_5$ mit zwei Acetylgruppen als Folge einer Acetylierung der OH-Gruppen allein.

2. Der Körper $C_{15}H_{24}O_8$ mit vier Acetylgruppen, wo sowohl Acetylierung der OH-Gruppen, als auch Anlagerung von Essigsäureanhydrid an die Carbonylgruppe eingetreten wäre.

3. Der Körper $C_{11}H_{20}O_6$ mit zwei Acetylgruppen infolge einer bloßen Anlagerung von Essigsäureanhydrid an die Carbonylgruppe und ohne Acetylierung der OH-Gruppen.

Zur Darstellung des Acetylderivates wurden nun 10 *g* des Ausgangsmaterials mit 60 *g* frisch destilliertem Essigsäureanhydrid vom Siedepunkt 138° unter Zusatz von 10 *g* frisch entwässertem Natriumacetat durch 6 Stunden am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr im Paraffinbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Gemenge in viel Wasser gegossen, Soda zugesetzt und die Mischung gut geschüttelt. Dann wurde mit Äther ausgeschüttelt, wobei sich die ölige Schichte in Äther vollkommen löste. Die ätherische Lösung wurde im Scheidetrichter von der wässerigen Schichte getrennt, mit Wasser zur völligen Entfernung etwa anhaftender Soda gewaschen, hierauf einen Tag lang über frisch geschmolzenem Calciumchlorid stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren vom Calciumchlorid wurde der Äther im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure verdunsten gelassen. Als Rückstand blieb nun ein dicköliges, schwach gelblich gefärbtes Produkt, von angenehmem eigenartigem Geruch, das schwerer als Wasser war und nach mehrtägigem Stehen einen schwachen Geruch nach Essigsäure aufwies. Deshalb wurde es nochmals mit Wasser, in welchem wenig Soda gelöst war, geschüttelt. Nunmehr wurde

ein schön farbloses Produkt erhalten, das mit Äther ausgeschüttelt wurde. Der aus der ätherischen Lösung durch Verdunsten erhaltene Rückstand nahm aber bald wieder einen, wenn auch sehr schwachen, gelblichen Stich an, der wahrscheinlich durch geringe Mengen des Zersetzungsproduktes verursacht wurde.

Bei der Elementaranalyse lieferte das Acetylderivat folgende Resultate:

I. 0·1544 *g* Substanz gaben 0·3229 *g* CO_2 und 0·1035 *g* H_2O.
II. 0·1466 *g* Substanz gaben 0·3066 *g* CO_2 und 0·1020 *g* H_2O.
III. 0·1967 *g* Substanz gaben 0·4125 *g* CO_2 und 0·1357 *g* H_2O.

Daraus ergibt sich für 100 Teile Substanz:

	I	II.	III.
C	57·03	57·04	57·20
H	7·51	7·80	7·89

Für die drei theoretisch möglichen Acetylderivate ergibt sich folgender Prozentgehalt:

	Berechnet für		
	$C_{11}H_{18}O_5$	$C_{15}H_{24}O_8$	$C_{11}H_{20}O_6$
C	57·26	54·18	53·14
H	7·73	7·29	8·14

Die Verbrennungen stimmen also unzweifelhaft für das Acetylderivat $C_{11}H_{18}O_5$.

Es waren hienach die zwei OH-Gruppen acetyliert worden, ohne daß Anlagerung von Essigsäureanhydrid an die Carbonylgruppe stattgefunden hätte.

Da von den drei möglicherweise entstehenden Acetylderivaten dieses das einzige mit unangegriffener Carbonylgruppe war, mußte es die Aldehydreaktion geben. Es wurde daher ein kleiner Teil des Produktes in warmem Ammoniak gelöst und nach Zusatz von Silbernitratlösung kurze Zeit erhitzt, worauf ein schöner Silberspiegel entstand. Es deutete also auch diese Reaktion in Übereinstimmung mit den Verbrennungsresultaten auf das Acetylderivat $C_{11}H_{18}O_5$.

Nun wurde noch eine Titration vorgenommen, und zwar auf dieselbe Weise, wie dies Wessely[1] getan hatte. Es wurden 0·1521 *g* Substanz mit dem zehnfachen der berechneten $^1/_5$ Normal-Kalilauge solange in einem Kolben erwärmt, bis die öligen Tropfen des Acetylderivates verschwunden waren und sich auch nach dem Abkühlen nicht mehr zeigten. Dann wurde mit $^1/_5$ Normal-Salzsäure zurücktitriert.

Dabei ergab sich, daß zur Neutralisation dieser 0·1521 *g* des Acetylderivates 7·0 cm^3 $^1/_5$ Normal-Kalilauge erforderlich waren.

In 100 Teilen fanden sich daher:

	Gefunden	Berechnet für		
		$C_{11}H_{18}O_5$	$C_{15}H_{24}O_8$	$C_{11}H_{20}O_6$
Acetyl....	39·61	37·38	51·81	34·68

Es stimmt also auch dieses Resultat wenigstens annähernd auf das Diacetat $C_{11}H_{18}O_5$.

Das Ergebnis obiger Untersuchung ist nun folgendes:

Wessely hatte[2] den exakten Beweis geliefert, daß dem Formisobutyraldol die Strukturformel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} CH_2OH \\ CHO \end{matrix}$$

zukomme.

Die Einwirkung von Acetaldehyd auf dieses Aldol war im Sinne einer der beiden folgenden Gleichungen möglich:

$$1.\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} CH_2OH \\ CHO \end{matrix} + CH_3COH = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH \\ | \\ CH_2COH \end{matrix}$$

oder unter Wasseraustritt:

$$2.\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} CH_2OH \\ CHO \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \!\!>\! C—COH = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} CH_2OH \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ COH \end{matrix}$$

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 21, p. 216 u. ff.

[2] Monatshefte für Chemie, 1900, p. 220.

Im ersteren Falle wäre also eine gesättigte, im letzteren eine ungesättigte Verbindung entstanden.

Die Resultate der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung Schachner's, die Tatsache, daß der neue Körper Brom nicht addierte, ferner die von mir ermittelten Verbrennungsresultate des Oxims, Acetylderivates und Reduktionskörpers schließen das Entstehen einer Verbindung $C_7H_{12}O_2$ aus und stellen für den neuen Körper die Formel $C_7H_{14}O_3$ fest.

Weiters ist für die Konstitutionsformel festgestellt, daß der Körper kein doppelt gebundenes Kohlenstoffatom enthielt.

Durch die Oximierung ließ sich eruieren, daß der Körper nur ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom enthielt; es mußte also das Acetaldehyd die doppelte Bindung des Sauerstoffatoms in der Carbonylgruppe des Formisobutyraldols aufgehoben haben, indem es dasselbe durch Abgabe eines Atoms H in eine OH-Gruppe umwandelte; die dadurch sowohl am Formisobutyraldol als auch am Acetaldehyd freiwerdende Valenz von C konnte in gegenseitige Bindung treten.

Dafür spricht ebenfalls das Resultat der Reduktion, welches die Anwesenheit von nur einer Carbonylgruppe bewies.

Aus der Zusammensetzung des Acetylderivates ergab sich die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen. Es kann demnach behauptet werden, daß die Kondensation im Sinne der ersten Gleichung vor sich ging.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Hofrat Lieben für die freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit aufs wärmste zu danken.

Über die Kondensation von Aminoaceton und Benzaldehyd

von

Theodor Alexander.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1904.)

C. Pomeranz (Monatshefte, 15, p. 299) gelangte durch Kondensation von Amidoacetal und Benzaldehyd über Benzylidenamidoacetal zu Isochinolin; auf seine Anregung hin versuchte ich, in ähnlicher Weise durch Kondensation von Aminoaceton und Benzaldehyd zu einem Derivate des Isochinolins, nämlich zu Methylisochinolin zu gelangen.

Ich stellte mir den Verlauf der Reaktion in folgender Weise vor:

$C_6H_5 \cdot CHO + H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 = C_{10}H_6N(CH_3) + 2\,H_2O$

Benzaldehyd Aminoaceton Methylisochinolin.

Die Einwirkung erfolgte aber in anderer Weise und ich erhielt einen Körper, der sich sowohl durch seine empirische Formel als auch durch seine Konstitution vom Methylisochinolin unterschied. Bevor ich zur Beschreibung des Verlaufes der Kondensation übergehe, möchte ich einiges über die Darstellung des Ausgangsproduktes bemerken.

Darstellung des Ausgangsproduktes.

Ich ging aus vom Acetessigester. 45 *g* dieses Körpers wurden nach M. Ceresole (Berliner Berichte, *15*, 1328) in einer Lösung von 21 *g* KOH in 800 *g* H_2O aufgelöst und mit einer Lösung von 25 *g* $NaNO_2$ in 100 *g* H_2O versetzt. Das Gemisch wurde nach 24stündigem Stehen mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung kristallisierte das Isonitrosoaceton aus. Dieser Körper wurde nach Gabriel und Pinkus (Berliner Berichte, *26*, 2198) zum Aminoaceton reduziert. In eine Lösung von 45 *g* $SnCl_2$ in zirka 65 cm^3 Salzsäure (Dichte 1·19) wurden allmählich unter Kühlung 8·7 *g* Isonitrosoaceton eingetragen. Durch sorgfältiges mehrmaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff in die verdünnte und erwärmte Lösung erhielt ich das Aminoacetonchlorhydrat zinnfrei in großen, farblosen, tafelförmigen Kristallen im Gegensatze zu Gabriel und Pinkus, die es als eine bräunliche Kristallmasse beschreiben. Um die Identität des erhaltenen Produktes mit dem Aminoacetonchlorhydrat nachzuweisen, führte ich eine Chlorbestimmung aus.

0·35 *g* Substanz gaben bei der Chlorbestimmung 0·4564 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $CH_3COCH_2NH_2.HCl$
Chlor . . .	32·24	32·35

Kondensationsversuch.

15 *g* Aminoaceton und 18 *g* Benzaldehyd wurden allmählich unter Umschütteln mit einer Lösung von 6 *g* NaOH in 100 *g* Wasser versetzt, wobei geringe Erwärmung eintrat. Das Kondensationsprodukt wurde 24 Stunden stehen gelassen und dann im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wurde über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Bei 10 *mm* Druck und 60 bis 65° C. ging als Vorlauf Benzaldehyd,

nach plötzlichem Ansteigen des Thermometers zwischen 150 und 155° eine gelbe Flüssigkeit über. Letztere wurde einer nochmaligen fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen und lieferte bei 10 *mm* Druck und 151° C. eine hellgelbe, ziemlich dickflüssige Flüssigkeit, die ähnlich wie gebrannter Kaffee roch und weder durch längeres Stehen über geschmolzenem Ätzkali noch durch Abkühlen in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht werden konnte.

Da der Vorlauf ungefähr die Hälfte des ursprünglich angewendeten Benzaldehyds enthielt, schien es wahrscheinlich, daß zwei Moleküle Aminoaceton mit einem Molekül Benzaldehyd reagiert hatten, was auch später durch die Elementaranalyse bestätigt wurde. Deshalb verwendete ich bei den folgenden Kondensationen nur die Hälfte der oben angegebenen Mengen Benzaldehyds.

Analyse des Kondensationsproduktes.

I. 0·2273 *g* Substanz, der Verbrennung im Bleichromatrohr mit vorgelegtem PbO_2 unterworfen, gaben 0·6543 *g* CO_2 und 0·1423 *g* H_2O.

II. 0·2555 *g* Substanz gaben ebenso 0·7347 *g* CO_2 und 0·1652 *g* H_2O.

III. 0·1704 *g* Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei 18° C. und 750 *mm* Druck 21·7 cm^3 Stickstoff.

IV. 0·2498 *g* Substanz lieferten ebenso bei 19° C. und 748 *mm* Druck 31·8 cm^3 N.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2$
	I.	II.	III.	IV.	
C	78·51	78·43	—	—	78·70
H	7·02	7·25	—	—	7·13
N	—	—	14·51	14·39	14·17

Um festzustellen, ob der gefundene Körper eine ein- oder zweisäurige Base sei, stellte ich ein Chlorhydrat von ihm dar.

Darstellung des Chlorhydrates.

Erster Versuch. Die Substanz wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst und im Vakuum über Schwefelsäure eingedampft. Es hinterblieb selbst nach längerem Stehen eine dunkelbraune sirupartige Masse, die nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Das Chlorhydrat mußte also unter Vermeidung jeder Anwesenheit von Wasser dargestellt werden.

Zweiter Versuch. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in absolutem Äther gelöst und in die Lösung längere Zeit trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es fiel ein voluminöser gelblicher Niederschlag aus, der nach mehrmaligem Waschen mit Äther als ein rein weißer, ungemein hygroskopischer Körper erhalten wurde. Mit diesem gereinigten Produkte unternahm ich eine Chlorbestimmung.

Analyse des Chlorhydrates.

0·1891 *g* Substanz gaben bei der Chlorbestimmung 0·1176 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{13}H_{14}N_2.HCl$	$C_{13}H_{14}N_2.2HCl$
Cl	15·37	15·10	26·15

Die Base addiert ein Molekül Salzsäure und ist demnach einsäurig. Dieses Resultat wurde bestätigt durch das Ergebnis der Analyse des Chloroplatinates.

Darstellung des Chloroplatinates.

Der Körper wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt. Es fiel ein orangegelber Niederschlag aus, der in Wasser wenig löslich war und nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zur Analyse verwendet wurde.

Analyse des Chloroplatinates.

I. 0·2203 *g* Substanz gaben bei der Platinbestimmung 0·0532 *g* Pt.

II. 0·2020 *g* Substanz gaben ebenso 0·0491 *g* Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $(C_{13}H_{14}N_2.HCl)_2PtCl_4$
Pt	24·18	24·30	24·17

Die Base zeigt also auch hier ihre einsäurige Natur. Um einen weiteren Einblick in die Eigenschaften und in die Konstitution der Base zu gewinnen, versuchte ich, sie zu reduzieren.

Reduktion des Körpers $C_{13}H_{14}N_2$.

Erster Versuch. Die Base wurde mit Natrium und absolutem Äthylalkohol an dem Rückflußkühler erhitzt. Ich verwendete hier und bei der folgenden Reduktion einen großen Überschuß von Natrium, um die Reduktion möglichst vollständig eintreten zu lassen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde das Reaktionsprodukt der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Der übergehende Körper erwies sich schon äußerlich (durch Farbe, Geruch und Siedepunkt) als die ursprüngliche unveränderte Base, was durch das Ergebnis der Elementaranalyse bestätigt wurde.

0·2725 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·7875 *g* CO_2 und 0·1714 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2$
C	78·81	78·70
H	7·05	7·13

Ich versuchte also jetzt die Reduktion in anderer Weise.

Zweiter Versuch. Der Körper $C_{13}H_{14}N_2$ wurde mit Natrium in amylalkoholischer Lösung längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion und nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt. Nun wurde die amylalkoholische Lösung vom Wasser getrennt und mit K_2CO_3 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Amylalkohols wurde der Rückstand der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 11 *mm* Druck ging um 153° C. ein fast farbloser,

ziemlich leichtflüssiger Körper von schwachem aromatischen Geruch über.

Analyse des Reduktionsproduktes.

I. 0·2348 *g* Substanz gaben der Verbrennung im Bleichromatrohr mit vorgelegtem PbO_2 unterworfen 0·6565 *g* CO_2 und 0·2098 *g* H_2O.

II. 0·273 *g* Substanz gaben ebenso 0·765 *g* CO_2 und 0·2482 *g* H_2O.

III. 0·2155 *g* Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei 21° C. und 750 *mm* Druck 26·7 cm^3 N.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2$
	I.	II.	III.	
C........	76·25	76·40	—	76·36
H........	10·02	10·10	—	9·89
N........	—	—	13·91	13·74

Wie das Ergebnis der Elementaranalyse zeigt, erfolgte die Reduktion unter Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen.

Um festzustellen, ob das Reduktionsprodukt ein- oder zweisäurig sei, stellte ich auch von ihm ein Chlorhydrat dar.

Chlorhydrat des Reduktionsproduktes.

Das Chlorhydrat des Reduktionsproduktes wurde auf dieselbe Weise wie oben dargestellt und als ein weißer, kristallisierter, sehr hygroskopischer Körper erhalten.

Analyse des Chlorhydrates.

0·325 *g* Substanz lieferten bei der Chlorbestimmung 0·3345 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2.2HCl$
Cl	25·44	25·58

Das Chlorhydrat des Reduktionsproduktes entsteht demnach durch Anlagerung von zwei Molekülen Salzsäure, während die nicht reduzierte Base bloß ein Molekül Salzsäure addiert.

Um zu ermitteln, ob der Benzolkern des Benzaldehyds unverändert geblieben ist oder ob er durch das Aminoaceton substituiert wurde, versuchte ich, die Base zu zersetzen.

Zersetzung von $C_{13}H_{14}N_2$.

Da der Körper in Salzsäure unzersetzt löslich war, erhitzte ich ihn in einem Bombenrohre mit viel Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure beigemengt waren, 6 Stunden lang auf ungefähr 180°. Dabei trat eine teilweise Verharzung ein. Nach dem Öffnen der Bombe destillierte ich den Bombeninhalt mit Wasserdampf im Kohlensäurestrom über; im Destillate befanden sich ölige Tropfen, die sich schon durch ihren Geruch als Benzaldehyd zu erkennen gaben. Ich stellte ihr Phenylhydrazon dar, welches den Schmelzpunkt 156° besaß und sich dadurch mit dem des Benzaldehyds als identisch erwies.

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse geht hervor, daß sich zwei Moleküle Aminoaceton mit einem Molekül Benzaldehyd unter Austritt von drei Molekülen Wasser kondensiert haben. Nun ist aus Aminoaceton durch Kondensation bei Gegenwart eines Oxydationsmittels das Dimethylpyrazin erhalten worden. Es ist also zu vermuten, daß der aus Aminoaceton und Benzaldehyd erhaltene Körper, der sich vom Dimethylpyrazin außer durch Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch die Gruppe $=CHC_6H_5$ noch durch den Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, ein Kondensationsprodukt eines Dihydrodimethylpyrazins mit Benzaldehyd vorstellt. Man kann sich den Verlauf der Reaktion vielleicht in folgender Weise versinnlichen:

```
          H2 N                                  N
             \                                //  \
CH3—C O        CH2                   H3C—C        CH2
    |          |          →              |          |
  H2C          O CCH H2 + O HCC6H5     H3C          CCH=CHC6H5
     \                                    \\      //
      N H2                                    N
```

Diese Annahme findet ihre Bestätigung darin, daß das Dimethylpyrazin eine einsäurige Base ist, nach der Reduktion

aber, die unter Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen erfolgt, zwei Moleküle Salzsäure addiert. Dasselbe ist aber auch der Fall bei dem Körper, den ich aus Aminoaceton und Benzaldehyd erhielt: vor der Reduktion einsäurig, addiert er nach der Reduktion, die unter Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen erfolgt, zwei Moleküle Salzsäure.

Zum Schlusse drängt es mich, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Hofrat Prof. Lieben und Herrn Dr. C. Pomeranz, für ihre unermüdliche Hilfe mit Rat und Tat meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Über das Verhalten von Teerfarbstoffen gegenüber Stärke, Kieselsäure und Silikaten

von

W. Suida.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1904.)

Den Anlaß zu den im nachfolgenden mitgeteilten Studien über das Verhalten von Teerfarbstoffen gegenüber Kieselsäure und Silikaten gaben zunächst rein färbereitechnische Probleme und ferner Beobachtungen, welche bei dem Studium der Körper der Zellulose- und Stärkegruppe gemacht wurden. Insbesondere war es das eigentümliche, der Zellulose recht unähnliche Verhalten der eiweißfreien Stärke zu Teerfarbstoffen, welches es zur Aufklärung der hier herrschenden Verhältnisse wünschenswert machte, das Verhalten anderer pulverförmiger Substanzen, besonders nicht organisierter, gegenüber Teerfarbstoffen einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Unabsichtlich wurde ich hiebei auch zu Gegenständen und Beobachtungen geführt, welche nicht unwichtige Fingerzeige zur Theorie der Färberei boten.

Obzwar die weiter angeführten Versuche Resultate ergaben, die sich nur sehr einseitig deuten lassen, bin ich trotzdem der Ansicht, daß bei den verschiedenen Vorgängen der Färberei der Textilfasern sowohl rein physikalische als auch rein chemische Vorgänge stattfinden dürften, daß indes diesen, und zwar in nicht unbedeutendem Maße Vorgänge parallel laufen, deren Deutung nur auf dem Grenzgebiete beider Wissenschaften, also einem der Physik und Chemie gemeinsamen Felde liegen muß. So wichtig es ist, eine entsprechende Theorie

der verschiedenen Färbeprozesse zu besitzen, ebenso müßig scheint es heute, ein starrer Vertreter der rein mechanischen oder rein chemischen Färbetheorie zu sein, um so mehr, als wir ja über die eigentliche Natur der gewöhnlichen Textilfasern noch recht bescheidene Kenntnisse besitzen, die Färbevorgänge bei den verschiedenen Textilfasern und mit den verschiedenen Farbstoffen jedenfalls sehr verschieden sind und, mit einigen Ausnahmen, das Studium der Vorgänge durch das Mißverhältnis der Gewichtsmengen von Faser zu Farbstoff sehr erschwert wird.

Ähnliche, wenn auch weit geringere Schwierigkeiten boten sich bei der vorliegenden Untersuchung; ja, diese Untersuchung zeigt erst recht, wie enormen Schwierigkeiten man zur Aufklärung der Färbevorgänge begegnen muß, wenn man an Stelle der faßbaren und haltbaren anorganischen Grundlagen die Textilfasern als anzufärbende Medien wählt.

Die gegenwärtige Untersuchung erwies beispielsweise, daß die kolorimetrischen Bestimmungen der im Farbbade zurückbleibenden Farbstoffmengen gänzlich unverläßlich sind. Wie viel solche kolorimetrische Bestimmungen sind doch bisher beim Studium der Färbevorgänge ausgeführt und welche Fehlschlüsse sind aus denselben gezogen worden! Und erscheinen diese Fehler nicht von vornherein als wahrscheinlich, wenn man bedenkt, wie geringe Mengen Farbstoff bei intensivstem Anfärben einer Textilfaser zur Wirkung gelangen und wie da die kleinsten Versuchsfehler zu bedeutenden Schwankungen der Resultate führen können?

Alle diese Bedenken drängten sich mir unabweislich auf, als ich im Verlaufe der weiter unten mitgeteilten Untersuchungen durch die jeweilen gewonnenen Resultate auf das Studium des Verhaltens der Silikate zu Teerfarbstoffen verwiesen wurde.

Die folgenden Mitteilungen über meine Untersuchungen und ihre Resultate sind so angeordnet, wie sich die Versuche im Verlaufe dieser Studien von selbst ergaben.

Ich unterlasse es hier absichtlich, die von so vielen hervorragenden Fachgenossen für oder gegen eine der sich gegenüberstehenden Ansichten über die Vorgänge beim Färbeprozeß vorgebrachten Gründe näher zu beleuchten. Sie sind

allbekannt und überdies in einer Publikation von v. Georgievics[1] und in der Inauguraldissertation von Emil Rötheli[2] zusammengestellt.

Das sich infolge der vorliegenden Studien eröffnende Untersuchungsgebiet ist groß. Ich habe mich deshalb vorläufig nur auf das Studium des Verhaltens der basischen Teerfarbstoffe gegenüber Stärke, pulverigen Substanzen und Kieselsäureverbindungen beschränkt und nur vereinzelte Versuche mit anderen Materialien eingefügt. Aber selbst dieses beschränkte Gebiet ist keineswegs erschöpft. Das Anwachsen des Beobachtungsmaterials zwingt mich jedoch, mit den wichtigsten bisher gewonnenen Resultaten hervorzutreten.

Versuche mit Stärke.

Trotzdem die Stärke als Verdickungsmittel für Teerfarbstoffe und deren Druckfarben in der Kattundruckerei seit Beginn der Teerfarbenindustrie benützt wurde und gewiß zahlreiche Einzelbeobachtungen über das Verhalten der Teerfarbstoffe zu Stärke gemacht worden sind, trotzdem ferner auch das Anfärben von Stärke mit Teerfarbstoffen zur Erzielung gefärbter Stärkepräparate nachweislich seit langer Zeit geübt wurde, ist meines Wissens keine eingehendere Untersuchung über die Beziehungen von Teerfarbstoffen zu Stärke ausgeführt worden.

Ich beabsichtigte daher, mich mit diesem Gegenstande zu beschäftigen und versuchte zunächst, das Verhalten der verschiedenen Klassen von Teerfarbstoffen zu nachweislich reiner, eiweißfreier Kartoffelstärke festzustellen.

Zu diesem Behufe wurden gleiche Mengen der fein pulverisierten Stärke mit den wässerigen, filtrierten, kalten Lösungen der Farbstoffe durchgeschüttelt, nach etwa einer Viertelstunde die über der abgesetzten Stärke befindliche Lösung abgegossen und nun erstere so lange unter jedesmaligem Durchschütteln und Absetzenlassen mit kaltem destilliertem Wasser gewaschen, bis das überstehende Wasser nicht mehr gefärbt erschien.

[1] Mitteilungen des k. k. Technologischen Gewerbemuseums, 1894.

[2] Zürich, 1898.

Hiebei ergab sich schon ein ganz verschiedenes Verhalten der verschiedenen Farbstoffklassen beziehungsweise der verschieden konstituierten Farbstoffgruppen bezüglich des Anfärbens der Kartoffelstärke.

Wenn die Intensitäten der erzielten Färbungen mit »stark«, »mittel« und »schwach« bezeichnet werden, so ergaben sich in dieser Versuchreihe folgende Resultate:

Es färben nicht oder doch nur sehr schwach an:

Pikrinsäure,
Naphtholgelb *S*,
Direktgelb *G*,
Direktorange 2*R*,
Ponceau 4*GB*,
Echtsäurefuchsin *B*,
Alizaringelb *R*,
Azofuchsin *B*,
Azobordeaux,
Tartrazin,
Chrysoin,
Resorcingelb,
Orange II,
Chrombraun *R*O,
Baumwollgelb,
Echtbraun,
Brillantcroceïn 3*B*,
Nyanzaschwarz,
Salmrot,
Diaminscharlach *B*,
Diaminbordeaux *S*,
Diaminbraun *R*,
Diamintiefschwarz *O*O,
Benzopurpurin 10*B*,
Hessischpurpur *NR*,
Kolumbiaschwarz,
Guineagrün *B*,
Patentblau *A*,
Fuchsin *S*,
Rosindulin 2*G*,
Primulin,
Chinolingelb,
Bordeaux *S*,
Diaminbraun *V*,
Diaminbraun *B*,
Eosin *A*,
Säureviolett 6*B*,
Erythrosin extra,
Säureviolett 5*BN*.

Es färben »mittel«stark an:

Hessischgelb,
Hessischbrillantpurpur,
Tuchorange,
Alkaliblau,
Alkaliviolett.

Es färben »stark« an:

Janusblau *R*,
Janusblau *B*,
Janusgelb *G*,
Phosphin *N*,

Chrysoidin *A*,
Bismarckbraun extra,
Auramin *O*,
Fuchsin,
Parafuchsin,
Brillantgrün,
Kristallviolett,
Methylenblau,
Pyronin *G*,
Neutralblau,
Neutralrot,
Neutralviolett,
Rhodulinviolett,
Rhodulinrot,
Indazin *M*.
Diaminblau *BB*,
Echtblau *R*.

Aus dieser Zusammenstellung ist zunächst zu ersehen, daß vornehmlich die basischen Farbstoffe die Stärke unter den gegebenen Verhältnissen wasserecht anfärben. Etwas geringer ist die Energie des Anfärbens bei den durch Einführung von Sulfoxylgruppen zu Säurefarbstoffen umgewandelten basischen Farbstoffen, und zwar hat es den Anschein, daß das Färbevermögen dieser Farbstoffe gegenüber Stärke mit Zunahme der Sulfoxylgruppen abnimmt. So färben die Monosulfosäuren noch mittelstark an, während die Trisulfosäure des Rosanilins (Fuchsin *S*) kaum mehr im stande ist, Stärke wasserecht anzufärben. Eine Ausnahme bildet auch Diaminblau *BB*, welches, entgegen dem Verhalten der anderen geprüften Benzidinazofarbstoffe die Stärke kräftig anfärbt.

Die angefärbten Stärkeproben erscheinen lebhaft und, unter dem Mikroskop betrachtet, vollkommen gleichmäßig durchgefärbt. Sie geben an Wasser keinen Farbstoff mehr ab. Alkohol indessen zieht den Farbstoff langsam, verdünnte Salzsäure rascher ab; auch Aceton entzieht den Proben rascher den Farbstoff. Eine mit Fuchsin angefärbte Stärkeprobe, vollständig mit Wasser ausgewaschen, dann getrocknet, konnte im Soxhletapparate mehrere Tage mit Alkohol extrahiert werden, ohne auch nur ein Drittel der Farbintensität zu verlieren. Andrerseits kann man unter Anwendung genügender Mengen Kartoffelstärke die Lösungen basischer Farbstoffe vollständig entfärben.

Immerhin ist die Menge des aufgenommenen Farbstoffes trotz hoher Intensität des gefärbten Produktes außerordentlich gering, wie folgende Versuchsreihe ergab.

Je 5 *g* Kartoffelstärke wurden mit steigenden Mengen einer kalten Fuchsinlösung versetzt (1·14 *g* Fuchsin in 250 *cm*³ der Lösung) und die Flüssigkeit durch Auffüllen mit destilliertem Wasser auf je 14 *cm*³ ergänzt, gut durchgeschüttelt und absetzen gelassen. Die überstehende Flüssigkeit war erst bei jener Probe farblos, bei welcher 0·000114 *g* Fuchsin den 5 *g* Stärke geboten worden waren. Es vermögen also 100 Teile Kartoffelstärke 0·00228 Teile Fuchsin, beziehungsweise von dieser Menge die Farbbase aufzunehmen. Alle anderen Proben mit mehr gebotenem Fuchsin zeigten gradatim eine immer größere Farbintensität der gefärbten Stärke bis zu der Probe, welche 0·0456 *g* Fuchsin geboten erhielt; noch größere Zusätze von Fuchsin erhöhen die Farbintensität der gefärbten Stärke nicht. Die Beurteilung der Farbintensität konnte vorgenommen werden durch Dekantieren der Proben mit destilliertem kalten Wasser bis zum Farbloswerden der überstehenden Flüssigkeit. Es gibt also für basische Farbstoffe bezüglich der Kartoffelstärke eine obere und eine untere Grenze der Aufnahmsfähigkeit.

Um nun über den Vorgang der Färbung der Kartoffelstärke mit basischen Farbstoffen Aufschluß zu erlangen, wurde reine chlorfreie Kartoffelstärke (die indes noch Aschenbestandteile aufwies) in größerer Menge mit Fuchsinlösung kalt so behandelt, daß die Fuchsinlösung völlig entfärbt wurde. Das Filtrat gab eine kräftige Chlorreaktion; es wurde, da es vollständig neutral reagierte, am Wasserbad eingeengt und ein Teil mit einem Tropfen von Günzburg's Reagenz (Vanillin + Phloroglucin) zur Trockene verdampft, wobei keine Rotfärbung eintrat, also keine Spur freier Chlorwasserstoffsäure nachgewiesen werden konnte. Ein anderer Teil gab mit Fehling-scher Lösung weder sofort, noch nach dem vorangegangenen Kochen mit verdünnter Säure eine Ausscheidung von Kupferoxydul und wurde auch durch Jodlösung in keiner Weise gefärbt. Ein dritter Teil des konzentrierten Filtrates wurde endlich zur Trockene gebracht, etwas organische Substanz durch schwaches Glühen entfernt und die zurückbleibende Asche geprüft; letztere enthielt außer etwas Kalk und Magnesia viel Kali und sehr viel Chlor und löste sich in Wasser fast völlig auf. Demnach hat sich die beim Färben von Kartoffelstärke

mit Fuchsin aus letzterem frei werdende Salzsäure mit den Aschenbestandteilen der Stärke abgesättigt.

Die Kartoffelstärke verhält sich also gegenüber den basischen Teerfarbstoffen ganz analog wie die animalischen Fasern und wie Hydro- beziehungsweise Oxyzellulose und nicht so wie die Zellulose. Auch bezüglich des Verhaltens gegenüber den direkt färbenden Baumwollfarbstoffen besteht (mit einer Ausnahme) ein scharfer Unterschied zwischen Kartoffelstärke einerseits und Zellulose oder animalischer Faser andrerseits, indem die Kartoffelstärke von den meisten Diaminfarben nicht angefärbt wird. Eine Ausnahme hievon scheinen nur die Azofarben zu machen, welche sich vom Diamidostilben (Hessischfarben) ableiten. Nur gegenüber den übrigen sauren Farben existiert Analogie zwischen Baumwolle und Kartoffelstärke, denn beide werden von diesen Farbstoffen in neutraler Lösung nicht angefärbt.

Ich betone hier nochmals, daß ich zu den Versuchen eiweißfreie reine Kartoffelstärke verwendete. Die eiweißhaltige Weizenstärke verhält sich naturgemäß der animalischen Faser ähnlicher und wird auch von sauren Farbstoffen angefärbt. Dagegen verhält sich reines Inulin wieder grundverschieden; diese Stärke wird von basischen Farbstoffen absolut nicht angefärbt.

Das im vorstehenden geschilderte eigentümliche Verhalten der Kartoffelstärke erzeugte in mir den Wunsch, andere feinpulverige Substanzen auf ihr Verhalten gegenüber Teerfarbstoffen zu untersuchen, um festzustellen, ob die physikalische Beschaffenheit oder die organisierte Struktur bei diesen Färbevorgängen eine Rolle spiele.

Trotzdem das diesbezügliche Studium der verschiedenen Stärkesorten noch ein recht unvollständiges war und ich mir vorbehalten muß, teils schon gemachte, teils noch auszuführende Versuche später mitzuteilen, wandte ich mich zunächst dem Studium des Verhaltens anorganischer feinpulveriger Substanzen gegenüber Teerfarbstoffen zu.

Verhalten verschiedener feinpulveriger anorganischer Substanzen gegen Teerfarbstofflösungen.

Die mir bekannt gewordenen Angaben über das Verhalten verschiedener feinpulveriger Substanzen gegen Teerfarbstofflösungen finden sich in dem Werke »Die Teerfarbstoffe der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.« (*A.* Allgemeiner Teil. Die Teerfarbstoffe, ihre Eigenschaften und Reaktionen und die Methoden ihrer Anwendung, 1896) und in dem Buche »Die Herstellung von Farblacken aus künstlichen Farbstoffen« von Francis H. Jennison (Autorisierte Übersetzung aus dem Englischen von Dr. Robert Rübencamp. Dresden 1901, Steinkopff und Springer).

Im letzteren Werke ist p. 83 angegeben, daß Stärke, Ton, grüne Erde u. s. w. aus der Lösung eines Farbstoffes, besonders eines solchen basischer Natur, einen gewissen Teil des Farbstoffes fixiert, daß diese Fixation indes keineswegs auf einer chemischen Anziehung der in Wechselwirkung gebrachten Substanzen beruhe.

Dagegen ist in der erstangeführten ausgezeichneten Publikation der Höchster Farbwerke auf p. 58 ausdrücklich angegeben, daß Grünerden, Tonerden, Kaolin, Chinaclay, Kieselgur, Ocker und Bolus basische Farbstoffe fixieren. Es ist dort weiter angeführt, daß bei diesen Vorgängen der Kieselsäuregehalt die Hauptrolle zu spielen scheint, und zwar durch Bildung unlöslicher Silikate der Farbstoffbasen oder Anlagerung der Farbstoffe an unlösliche Silikate und Bildung von Doppelsilikaten. Weiters ist dort noch angeführt, daß die Fixation durch die genannten Silikate meist vollständig und schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, daß ein Gehalt der Silikate an Calcium- und Magnesiumcarbonat nicht vorteilhaft wirkt, daß endlich Kreide, Leichtspat und Kalkspat bis zu einem gewissen Grade auch einige Säurefarbstoffe und Azofarbstoffe, doch nur meist in hellen Färbungen, fixieren, da die fixierende Kraft dieser Substanzen ziemlich gering ist.

Ferner muß hier erwähnt werden, daß v. Georgievics[1] Versuche mit Tonstücken und Glasperlen und basischen

[1] Mitteilungen des Technologischen Gewerbemuseums, 1894, 210 und 211.

Farbstoffen ausgeführt hat, und daß derselbe die genannten anorganischen Materialien für chemisch indifferente Substanzen ansieht, welche Anschauung übrigens auch von anderen[1] geteilt zu werden scheint, indem R. Nietzki in seinem bekannten Buche über »Chemie der organischen Farbstoffe« schreibt: »Der Umstand, daß sich manche der hier erwähnten Tatsachen, wie z. B. das Anfärben von Schwefel, Kieselgur, ungebeizte Baumwolle etc. durch die oben entwickelte chemische Färbetheorie nicht erklären lassen, veranlaßt viele, den Färbeprozeß als durch rein mechanische Flächenanziehung bedingt anzusehen, ohne damit eine Erklärung einer solchen Anziehung zu geben.«

Auch R. Gnehm[2] und E. Rötheli[3] haben Färbeversuche mit Glasperlen unternommen, Möhlau[4] erzeugte ein waschechtes Naphtholrot auf Quarz und Vignon[5] gelang es, eine Zinnsäureverbindung des Safranins zu gewinnen (mit 44% Farbstoff), während Metazinnsäure den Farbstoff gar nicht fixierte.

Ich bereitete mir zunächst Lösungen reiner, aschefreier, basischer Farbstoffe, insbesondere solche von Diamantfuchsin und von Methylenblau (chlorzinkfrei) und schüttelte gleiche Volumteile derselben in der Kälte mit gleichen Gewichten folgender feinpulveriger anorganischer Substanzen:

Schwefelblumen,[6]	Bleicarbonat,
Calciumsulfat,	Aluminiumoxyd,
Strontiumsulfat,	Aluminiumphosphat,
Baryumsulfat,	Kaolin,
Calciumcarbonat,	Talk,
Baryumcarbonat,	Bimssteinpulver,
Magnesiumcarbonat,	Zinkoxyd,
Mangancarbonat,	Kieselgur.

---

[1] Vergl. R. Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe, 1894, p. 5.
[2] Lehne's Färberzeitung, 1894/95, 361.
[3] Inauguraldissertation, Zürich 1898.
[4] Zeitschrift für angew. Chemie, 1893, 225.
[5] Compt. rend., *110*, 286, 909; *112*, 487, 580, 623.
[6] Präzipitierter Schwefel soll durch basische Farbstoffe angefärbt werden.

Die Sulfate, Carbonate, Oxyde und das Aluminiumphosphat waren künstliche, durch Fällung erzeugte, reine Präparate; das Aluminiumoxyd war zum Teil noch hydratisch. Der Kaolin wurde in fein geschlämmtem Zustande, Talk und Bimsstein feinst gepulvert angewendet. Die Kieselgur endlich zeigte, unter dem Mikroskop betrachtet, besonders schöne Diatomeenpanzer und war rein weiß.

Sämtliche Proben wurden nach viertelstündigem Stehen so lange mit destilliertem Wasser dekantiert, bis das abgezogene Wasser nicht mehr gefärbt erschien.

Merkwürdigerweise hatten sich unter den vorbeschriebenen Umständen nur Kaolin, Talk, Bimssteinpulver und Kieselgur kräftig angefärbt, während alle anderen Materialien ohne Ausnahme beim Waschen mit Wasser vollständig weiß beziehungsweise in ursprünglicher Farbe erschienen.

Dies veranlaßte mich, den Versuch nochmals mit siedend heißen Farbstofflösungen zu wiederholen. Allein das Resultat war dasselbe, es färbten sich nur die Silikate (Kieselsäure) und diese sehr kräftig mit den Lösungen der basischen Farbstoffe an.

Nun versuchte ich, die genannten Silikate mit Lösungen zahlreicher saurer Farbstoffe anzufärben. Der Erfolg war fast durchwegs negativ. Nur einige Diaminfarben hatten mit unbedeutender Intensität die anorganischen Materialien angefärbt.

Naturgemäß drängte sich nun die Frage auf, ob denn alle Silikate ein gleiches Verhalten gegenüber basischen Farbstoffen zeigen oder nicht.

Zu diesem Zwecke erbat ich mir von den Herren Mineralogen Prof. Dr. F. Becke, Regierungsrat Prof. Dr. F. Berwerth und Dr. Hlawatsch aus ihren Sammlungen beziehungsweise aus der Sammlung des k. k. Naturhistorischen Hofmuseums möglichst reine, ausgesuchte Silikatspezies, welcher Bitte in liebenswürdigster Weise nachgekommen wurde. Für diese freundliche Unterstützung sage ich hiemit den genannten Herren meinen verbindlichsten Dank.

Diese Silikate wurden in üblicher Weise in der Achatschale zu einem möglichst feinen Pulver zerrieben und dann in derselben Weise wie oben beschrieben mit ein- und denselben,

in größerer Menge bereiteten Lösungen von Diamantfuchsin und chlorzinkfreiem Methylenblau (eventuell auch noch mit Kristallviolett) kalt angefärbt und dann vollständig mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Hiebei zeigte es sich, daß (mit zwei Ausnahmen) nur die sauren, Wasserstoff (also Hydroxylgruppen) enthaltenden Silikate sich kräftig anfärbten, während die neutralen, basischen oder Kristallwasser enthaltenden Silikate gar keinen oder nur ganz unbedeutende Mengen Farbstoff festhielten. Dieses ganz schwache Anfärben einiger Silikate kann entweder von einer geringen Oberflächenabsorption oder von einer geringen Verunreinigung der Mineralien herrühren, steht indes in Bezug auf Intensität in keinem Vergleich mit dem Anfärben der sauren Silikate.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die in dieser Versuchsreihe erzielten Resultate sowie über die Anfärbeversuche mit einigen anderen Mineralien.

Tabelle I.

Silikat	Formel	Färbt sich an mit			
		Fuchsin	Kristallviolett	Methylenblau	Säureviolett
Olivin	$SiO_4(Mg, Fe)_2$	schwach	—	—	sehr schwach
Wollastonit	$(SiO_3)_2Ca_2$	schwach	—	schwach	schwach
Bronzit	$(SiO_3)_2(Mg, Fe)_2$	mittelstark	—	mittelstark	schwach
Diopsid	$(SiO_3)_2Ca, Mg$	sehr schwach	—	sehr schwach	schwach
Salit	$(SiO_3)_2Ca, Mg$	stark	—	stark	mittelstark
Augit	$(SiO_3)_2(Mg, Fe)(Ca, Al, Fe)$	stark	stark	—	schwach
Jadeit	$(SiO_3)_2Na, Al$	mittelstark	—	mittelstark	—
Spodumen	$(SiO_3)_2Li, Al$	schwach	—	schwach	—
Strahlstein	$(SiO_3)_2(Mg, Fe)_3 \begin{cases} Ca(SiO_3)_2 \\ Al_2(AlO_3) \\ Fe_2(FeO_3) \end{cases}$	sehr schwach	sehr schwach	—	—
Hornblendeasbest	$(SiO_3)_4Ca(Mg, Fe)_3$	sehr schwach	sehr schwach	—	sehr sehr schwach

Tabelle II.

Beryll	$(SiO_3)_6 Al_2 Be_3$	schwach	schwach	—	schwach
Pyrop	$(SiO_4)_3 (Al, Fe)_2 (Mg, Fe, Ca)_3$	sehr schwach	—	sehr schwach	—
Turmalin	$(SiO_4)_2(AlO.BO)[(AlO)_2Mg, Fe, Na_2, Si_2, H_2]_3$	sehr schwach	—	—	sehr schwach

Tabelle III.

Andalusit	$SiO_4Al(AlO)$	schwach	—	—	sehr schwach
Topas	$SiO_4Al_2(F, OH)_2$	sehr schwach	—	—	mittelstark

Tabelle IV.

Petalit	$Si_4O_{10}LiAl$	sehr stark	sehr stark	—	stark
Orthoklas	$Si_3O_8Al(K, Na)$	schwach	schwach	—	—
Labrador	$Si_2(SiO_8, AlO_8)Al(Na, Ca)$	schwach	—	—	schwach
Bytownit	Si_3O_8NaAl / $Si_2O_8CaAl_2$ } isomere Mischung	sehr schwach	—	sehr schwach	schwach
Leucit	$(SiO_3)_2K, Al$	sehr schwach	—	sehr schwach	—
Nephelin	SiO_4NaAl	sehr schwach	—	sehr schwach	—

Silikat	Formel	Färbt sich an mit			
		Fuchsin	Kristallviolett	Methylenblau	Säureviolett
Tabelle V.					
Epidot	$(SiO_4)_3(Al, Fe)_2(Al.OH)Ca_2$	sehr schwach	—	—	sehr schwach
Vesuvian	$(SiO_4)_5(Al, Fe)_3Ca_6(OH, F)$	sehr schwach	—	—	schwach
Tabelle VI.					
Talk	$Si_4O_{12}Mg_3H_2$	sehr stark	sehr stark	sehr stark	stark
Meerschaum	$Si_3O_{10}Mg_2H_4$	sehr sehr stark	sehr sehr stark	sehr sehr stark	sehr stark
Serpentin	$Si_2O_9Mg_3H_4$	sehr stark	sehr stark	sehr stark	stark
Serpentinasbest	—	stark	—	stark	—

Tabelle VII.

Muscovit	$(SiO_4)_3Al_3(K, Na)H_2$	mittelstark	mittelstark	mittelstark	—
Leukophyllit	Mittelding zwischen Kaliglimmer und Kaolin	sehr stark	—	sehr stark	schwach
Lepidolith	$Si_3O_9Al_2(Li, K, Na)_2(F, OH)_2$	sehr stark	sehr stark	—	mittelstark

Tabelle VIII.

Desmin	$Si_6O_{16}Al_2(Ca, Na_2, K_2) . 6H_2O$	sehr schwach	—	mittelstark	—
Analcim	$(Si_3O_8)(SiO_4)Al_2Na_2 2H_2O$	—	—	—	—
Natrolith	$(SiO_3)_3Al(AlO)Na_2 2H_2O$	schwach	schwach	—	sehr schwach

Tabelle IX.

Bolus	$Si_4O_{12}Al_2H_2$	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr schwach
Kaolin	$Si_2O_9Al_2H_4$	sehr stark	sehr stark	sehr stark	schwach

Tabelle X.

Mineral	Formel	Färbt sich an mit			
		Fuchsin	Kristallviolett	Methylenblau	Säureviolett
Bergkristall	SiO_2	nicht	—	nicht	—
Feuerstein	SiO_2	sehr schwach	—	sehr schwach	—
Opal (dem Edelopal nahestehend)	wasserhaltiges Siliciumdioxyd	mittelstark	—	mittelstark	—
Hyalith	wasserhaltiges Siliciumdioxyd	stark	—	stark	—
Wachsopal	wasserhaltiges Siliciumdioxyd	mittelstark	—	mittelstark	—
Menilit	wasserhaltiges Siliciumdioxyd	stark	—	stark	—

Tabelle XI.

Monetit	$CaHPO_4$?	sehr schwach	—	sehr schwach	—
Apatit	$Ca_4(CaF)(PO_4)_3$	schwach	—	sehr schwach	—
Phosphorit	$Ca_4(CaF)(PO_4)_3$	schwach	—	sehr schwach	—
Variscit	$AlPO_4 . 2H_2O$	sehr schwach	—	sehr schwach	—

Eine Ausnahme von der hier konstatierten Gesetzmäßigkeit bildete bei den ersten Versuchen ein ziemlich dunkler Augit, welcher sich in den Farbstofflösungen recht deutlich anfärbte. Deshalb wurden dann mehrere Varietäten der Pyroxengruppe, und zwar reinster* Diopsid von Ala (Piemont), Jadeit (Tibet), Spodumen (Minas geraes, Brasilien) sowie Leucit (Capo di Bove) und Nephelin (Vesuv) einer nochmaligen Prüfung unterworfen, wobei sich ergab, daß nur der Jadeit sich dem dunklen Augit ähnlich verhält, also deutlicher angefärbt wird, während die anderen reinen Mineralien der genannten Gesetzmäßigkeit folgen. Da nun der Augit sich in manchen Fällen in Serpentin umwandelt, also in ein sich anfärbendes, Wasserstoff enthaltendes, saures Silikat, so ist diese Ausnahme von der Gesetzmäßigkeit verständlich.

Eine zweite Ausnahme bildet der Petalit, ein sehr kieselsäurereiches Lithium-Aluminiumsilikat. Da dieses Mineral indes leicht aufschließbar, offenbar leicht hydratisierbar ist, kann darin auch der Grund des Sonderverhaltens gefunden werden.

Eine spezielle Reihe bilden auch die Minerale, welche verschiedene Kieselsäurehydrate sind. Bergkristall wird gar nicht angefärbt, ebensowenig Feuerstein; die Opale hingegen werden mehr oder weniger stark angefärbt, am kräftigsten der Hyalit. Desgleichen wird, wie schon angeführt wurde, Kieselgur kräftig angefärbt.

Ein interessantes Verhalten ist auch bei den Asbestarten wahrzunehmen. Hornblendeasbest wird nur ganz schwach, Serpentinasbest kräftig angefärbt. Ich hatte auch einen Asbest unbekannter Provenienz unter den Händen, bei dem sich nur einzelne Fasern ziemlich kräftig anfärbten, während die Hauptmasse der Fasern ungefärbt blieb.

Sämtliche Mineralien, welche von basischen Farbstoffen wasserecht angefärbt werden, verlieren diese Eigenschaften beim Glühen vollständig. Mit anderen Worten: Die sauren, hydroxylhaltigen Silikate verlieren mit der Entfernung der Hydroxylgruppen als Wasser die Fähigkeit, Farbbasen aufzunehmen und festzuhalten. Der Ausdruck »Farbbasen« ist statthaft, denn die folgenden quantitativen Versuche zeigen,

daß bei all diesen Vorgängen die Salzsäure des Farbstoffes sich in der im übrigen neutral reagierenden Farbflotte vorfindet.

Bevor ich indes zu den Versuchen zur Aufklärung des Färbevorganges bei den Silikaten übergehe, muß ich nur nochmals auf die Analogie des Verhaltens der sich anfärbenden Silikate mit der Stärke und der Schafwolle hinweisen. Alle diese drei so heterogenen Materialien werden von basischen Farbstoffen in gleicher Weise angefärbt; in allen diesen Fällen wird die Farbbase gebunden, die Salzsäure findet sich quantitativ in der neutral reagierenden Flotte.

In all den drei Fällen wird die Farbbase durch Wasser nicht, jedoch durch Salzsäure und auch durch Alkohol oder Aceton, und zwar keineswegs rasch und vollständig aus den gefärbten Materialien ausgezogen.

Der Färbevorgang hängt nicht von der Struktur beziehungsweise der physikalischen Beschaffenheit des zu färbenden Materials ab, sondern von der chemischen Beschaffenheit dieser Substanz; dies wird durch die vorhergehend angeführten qualitativen Versuche vollständig bewiesen. Die neutralen Körper zerlegen das Farbsalz nicht, die saure Beschaffenheit der anzufärbenden Materialien ist die Ursache der Spaltung in Farbbase und Säure. Da indes die Flotten nie sauer reagieren, das Chlor darin stets sich in gebundenem Zustande vorfindet, so muß nebst der sauren Beschaffenheit der Materialien bei dem Färbevorgange noch ein sekundärer Prozeß verlaufen, betreffend die Bindungs- beziehungsweise Absättigungsmöglichkeit der frei werdenden Salzsäure. Absorptions- beziehungsweise Adsorptionserscheinungen können bei diesem Färbevorgange wohl mitspielen, die Ursache der eigentlichen Färbung sind sie nicht.

Nimmt man eine chemische Bindung beim Färbevorgang mit basischen Farbstoffen an, so ist die Lösung derselben durch Salzsäure oder andere kräftige Mineralsäuren vom rein chemischen Standpunkt erklärbar. Aber auch dem Alkohol kann eine Zerlegung von Salzen zugeschrieben werden. Eine dissoziierende Wirkung des Alkohols ist schon öfters und erst vor kurzer Zeit wieder nachgewiesen worden. Folgender Versuch kann auch als Bestätigung hiefür dienen. Eine aus

Fuchsin mit überschüssiger Salzsäure hergestellte hellgelbe Lösung des dreisäurigen Salzes wurde im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkalk bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft. Es wurden so die bekannten schönen gelbbraunen Kristalle erhalten, welche sich in wenig Wasser schon mit tiefroter Farbe auflösten. Bringt man indes auf die Kristalle des dreisäurigen Salzes absoluten Alkohol, so tritt schon beim geringsten Alkoholzusatz ebenfalls intensive Rotfärbung der Flüssigkeit ein. Alkohol zerlegt also mindestens ebenso leicht wie Wasser das dreisäurige Salz. Bei den oben besprochenen Färbevorgängen haben wir es mit in Wasser unlöslichen gefärbten Körpern zu tun, bei welchen eine sehr schwache saure Substanz (saures Silikat, Stärke, Wolle) an eine schwache Base (Farbbase) gebunden sein kann. Sollte hier nicht der Alkohol doppelt leicht hydrolysierend oder dissoziierend wirken können?

Daß Kartoffelstärke und Kaolin schwach sauer und Basen bindend wirken, zeigt folgender Versuch. Eine sehr verdünnte Phenolphtaleïnlösung wurde mit einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit deutlich rot gefärbt; andrerseits wurde eben nur schwach ammoniakalische Kupfersulfatlösung bereitet, so daß noch etwas Kupferhydroxyd ungelöst blieb. Diese Lösungen wurden mit Kaolin oder Stärke geschüttelt und wurden hiedurch vollständig entfärbt. Daß hiebei Ammoniak aufgenommen wurde, beweist das Verhalten der Filtrate der Proben mit Phenolphtaleïn; diese Filtrate gaben auf Zusatz von Phenolphtaleïn keine, auf Zusatz von Ammoniak eine kräftige Rotfärbung.

In gleicher Weise wurden andere Materialien mit schwach ammoniakalischer Phenolphtaleïnlösung geprüft, wobei sich ergab, daß Calciumcarbonat, Strontiumsulfat, Zinkoxyd, Natrolith, Vesuvian die Lösung nicht entfärben, während die Entfärbung mit aus Kupferoxydammoniak gefällter und gründlich gewaschener Zellulose (Hydrozellulose[1]) sofort eintritt.

[1] Siehe R. Wollfenstein und G. Bumeke, Berl. Ber., *32*, 2493; *34*, 2415.

Schicksal der Salzsäure beim Färbeprozeß mit basischen Farbstoffen.

Nach Knecht[1] ist das mit Wolle ausgefärbte Fuchsinbad vollkommen neutral und enthält das ganze Chlor des angewandten Fuchsins.

Auch beim Anfärben von Kartoffelstärke oder Kaolin mit den basischen Farbstoffen findet sich in der entfärbten Flotte das Chlor des Farbsalzes im gebundenen Zustande vor; die Farbbäder reagieren vollkommen neutral und ist selbst durch Günzberg's Reagenz beim Eindampfen keine Spur freier Salzsäure nachweisbar. Daß das Chlor vollständig in der Flotte zurückbleibt, beweist folgender Versuch:

12 *g* chlorfreies Kaolin wurde mit 28 cm^3 Fuchsinlösung (1 cm^3 = 0·005 *g* Fuchsin) am Wasserbade digeriert. Das gefärbte Kaolin wurde von der Flotte durch Filtration getrennt, das Kaolin gut mit Wasser gewaschen und in dem farblosen Filtrate das Chlor als Chlorsilber niedergeschlagen. Es wurden 0·0466 *g* Chlorsilber, entsprechend 0·0115 *g* Chlor erhalten; berechnet waren 0·012 *g* Chlor.

Ebenso wird durch Kartoffelstärke schon in der Kälte das Chlor quantitativ in der Flotte zurückgehalten.

Um nun zu entscheiden, an was das Chlor in den Flotten gebunden erscheint, wurden zunächst 250 *g* chlorfreien Kaolins mit 500 cm^3 Fuchsinlösung (enthaltend 1 *g* Fuchsin) am Wasserbad angefärbt und das farblose Filtrat nebst den Waschwässern in einer Platinschale eingedampft und der Rückstand analysiert. Die Analyse ergab:

Trockenrückstand bei 100°	0·9279 *g*
Glührückstand	0·5843 *g*
In verdünnter HNO_3 unlöslich	1·386 %
Kieselsäure (SiO_2)	3·183 %
Thonerde (Al_2O_3)	7·188 %
Kalk (CaO)	38·559 %
Magnesia (MgO)	2·755 %

[1] Berl. Ber., *21*, 1566: *22*, 1123.

Schwefelsäure (SO_3) . . . . 44·421 %
Chlor . . . . 2·764 %
Alkalien . . . . Spuren.

Sättigt man die vorhandenen Basen mit den Säuren ab, so bleiben Basen (besonders Kalk und Magnesia) ungesättigt zurück. Nimmt man an, daß diese ungesättigten Basen durch Chlor gesättigt waren, welches beim Eindampfen und Glühen weg ging, und addiert man hiezu noch das im Glührückstande gefundene Chlor, so erhält man 0·0841 *g* Chlor, während in dem Fuchsin 0·0867 *g* Chlor geboten wurden. Es erscheint also hier das Chlor hauptsächlich an Kalk und Magnesia gebunden.

Auch bei Verwendung anderer basischer Farbstoffe, wie Kristallviolett, Methylenblau, Chrysoidin u. s. w. gelang der Nachweis des Chlors in dem mit Kaolin entfärbten Bade leicht, und zwar schon beim Färben bei gewöhnlicher Temperatur.

Beim Färben von Wolle (heiß), Stärke oder Kaolin mit basischen Farbstoffen wird also die Salzsäure quantitativ von der Farbbase getrennt. Die Salzsäure bedarf aber einer Base zur Absättigung, damit der Färbevorgang entsprechend günstig verläuft; beim Kaolin sättigt sie sich mit Bestandteilen desselben, bei der Stärke (wie nachgewiesen wurde) mit den Aschenbestandteilen der Stärke, und bei der Wolle? Nun wahrscheinlich mit deren Mineralbestandteilen oder einem aus der Faser abgespaltenen Amin.

Wie aus den Arbeiten von Jacquemin[1] bekannt ist, wird Wolle von der wässerigen Lösung der Carbinolbase des Triamidotriphenylmethans sofort intensiv rot angefärbt. Wie ich mich überzeugt habe, geht dies selbst in ziemlich stark alkalischer (Soda- oder Ammoniak-) Lösung ganz glatt von statten und ist das Resultat dieses Versuches sehr überraschend.[2]

[1] Sitzungsberichte der Pariser Akademie, 24. Jänner 1887.

[2] Besonders schön geht der Versuch, wenn man eine Fuchsinlösung in der Hitze mit ziemlich viel Ammoniak entfärbt und dann einen Wollstreifen einhängt. Dabei färbt sich das Bad, von der Wolle ausgehend, ebenfalls rötlich, offenbar infolge der Auflösung von sauren Wollbestandteilen in der stark ammoniakalischen Flotte.

Man könnte annehmen, daß hiebei eine Wasserabspaltung unter Bildung der chinoiden Farbbase stattfindet und daß die Farbbase dann von der Wolle aufgenommen werde oder der Vorgang wäre einfacher so zu erklären, daß zwischen der Wolle und der Carbinolbase einfache Wasserabspaltung und Bildung eines Farbsalzes mit chinoider Base stattfinde, analog dem Übergange von Carbinolbase in Fuchsin.

Dem kann ich noch hinzufügen, daß auch Kaolin und andere saure Silikate in ganz gleicher Weise mit Carbinolbase, aber erst beim schwachen Erwärmen intensiv rot angefärbt werden. Hier geht indes das Anfärben in alkalischer (ammoniakalischer) Flotte nur dann, wenn wenig freies Ammoniak vorhanden ist, da die Absättigung des freien Alkalis infolge der schwierigen Zersetzlichkeit (Aufschließbarkeit) der Silikate nicht so rasch bewerkstelligt werden kann.

Schicksal der Farbbase beim Färbeprozeß mit basischen Farbstoffen.

Da bei dem Färbeprozeß mit Fuchsin, gleichgültig, welches Material gefärbt wird, das Chlor dieses Farbstoffes quantitativ in der Flotte zurückbleibt, so muß die Farbbase von der zu färbenden Substanz als solche aufgenommen worden sein. Dies soll nach der chemischen Theorie durch Salzbildung, nach der mechanischen durch Adsorption geschehen, beziehungsweise nach Binz und Schroeter[1] durch einen Kondensationsvorgang bewerkstelligt werden.

v. Baeyer und Villiger[2] haben vor kurzer Zeit gefunden, daß bei der Abscheidung der Farbbase aus dem Fuchsin sich diese nicht in das Carbinol, sondern in eine polymere farblose Base umwandelt, welche indes mit Säure wieder in das Salz der Farbbase zurückverwandelt werde.

Beruht der Färbeprozeß auf einer Salzbildung, so kann die polymere farblose Farbbase keine Rolle bei diesem Prozesse

[1] Berl. Ber., *35*, 4225.

[2] Berl. Ber., *37*, 597 und 1183.

spielen. Ist jedoch der Färbeprozeß durch Adsorptionserscheinungen zu erklären, so ist anzunehmen, daß sich bei der Zerlegung des Farbsalzes die frei werdende Farbbase zur farblosen Farbbase polymerisieren kann. Im letzteren Falle würde dann aber keine oder doch zum mindesten nur eine schwache Färbung zu stande kommen. Diese einfache Überlegung scheint schon gegen einen rein physikalischen Vorgang beim Färbeprozeß zu sprechen. Folgende Versuche unterstützten diese Anschauung noch wesentlich.

Ein bei den folgenden quantitativen Versuchen unter 1. angeführtes, mit Fuchsin kalt angefärbtes Kaolin *P*, das an Wasser absolut nichts mehr abgab, wurde durch 10 Tage im Soxhletapparate mit 95prozentigem Alkohol extrahiert. Zu Anfang der Extraktion lief der Alkohol intensiv rot gefärbt ab, bald indessen wurde das abfließende Lösungsmittel farblos und erschien nur bei längerem Stehen in der Extraktionshülse (über Nacht) immer wieder etwas gefärbt. Nach der angegebenen Zeit wurde das kaum merkbar farbloser gewordene Kaolin in frischen Alkohol gebracht und unter Wechsel des Alkohols wiederholt ausgekocht, endlich am Filter gesammelt und reichlich mit Alkohol gewaschen. Das trockene Kaolin hatte nach dieser gewiß intensiven Alkoholbehandlung gegenüber dem nicht extrahierten gleichen Produkt kaum an Farbintensität eingebüßt und die letzten zum Auskochen verwendeten Alkoholmengen waren kaum mehr gefärbt. Alkohol entzieht also dem gefärbten Kaolin anfangs etwas Farbstoff, doch findet dieser Vorgang bald seine Grenze.

Im ursprünglichen gefärbten Kaolin und in der extrahierten Probe wurden dann, wie im folgenden Kapitel beschrieben ist, Kohlenstoffbestimmungen ausgeführt.

10 *g* des ursprünglichen gefärbten Kaolins enthielten (wie später durch die Analyse belegt wird) 0·0838 *g* Kohlenstoff.

0·8676 *g* des mit Alkohol extrahierten, gefärbten Kaolins, bei 100° zum konstanten Gewicht getrocknet, gaben 0·0215 *g* Kohlendioxyd, entsprechend 0·0058636 *g* Kohlenstoff.

In 10 *g* der extrahierten Probe war also noch 0·0676 *g* Kohlenstoff vorhanden, also über 80% des ursprünglich enthalten gewesenen Kohlenstoffs.

Im mit Fuchsin gefärbten Kaolin ist also der größte Teil der Farbbase in einer sehr festen Form, ein kleiner Teil jedoch nur lose gebunden.

Infolgedessen schlugen Versuche mit Kilogrammen gefärbten Kaolins vollständig fehl, da es nach wiederholter Extraktion mit Alkohol nur gelang, etwa 10% des angewendeten Fuchsins als Farbbase zurückzugewinnen. Ich versuchte nun, normal mit Fuchsin gefärbtes Schafwollgewebe mit Alkohol zu extrahieren, wobei genau dieselbe Erscheinung wie beim gefärbten Kaolin auftrat: Anfangs wurde der Alkohol stark gefärbt, allmählich ließ die Intensität der Farbe des Lösungsmittels nach und schon beim dritten Wechsel des Alkohols wurde dieser nur spurenweise beim Kochen gefärbt; dabei hatte die Wollprobe nur sehr wenig an Farbintensität verloren, die Nuance war nur reiner, etwas violetter geworden. Es ist also, entgegen früheren Angaben, nicht möglich, der mit Fuchsin gefärbten Wolle den Farbstoff mit heißem Alkohol vollständig zu entziehen; auch hier erscheint also die Farbbase zum größten Teil in einer festeren, zum weit geringerem Teile lose gebunden.

Auch das Verhalten des gefärbten Kaolins und der gefärbten Wolle gegenüber anderen Reagentien, wie Essigsäure, Salzsäure, verdünnter Lauge ist nahezu das gleiche.

Auf Grund dieser Versuche muß man also annehmen, daß der größte Teil der Farbbase chemisch, in salzartiger Form gebunden erscheint und nur ein ganz kleiner Teil derselben vielleicht durch Adsorption auf dem gefärbten Material befestigt ist. Da nach Entfernung des letzteren Teils (mit Alkohol) die Substanz noch immer intensiv gefärbt ist, ist der Grund der eigentlichen Färbung in der Bildung einer chemischen Verbindung zu suchen; der durch Adsorption gebundene Teil der Farbbase könnte nun nuancierend wirken.[1]

Es ist wohl auch hier wieder gestattet, die gewonnenen Resultate auch auf andere basische Teerfarbstoffe auszudehnen.

[1] Die Annahme einer durch Adsorption gebundenen gefärbten Farbbase ist indes, wie oben angeführt, infolge der Arbeiten von v. Baeyer und Villiger sehr unwahrscheinlich.



Quantitative Versuche des Anfärbens von Kaolin mit basischen Farbstoffen.

Bei den ersten Versuchen des Anfärbens von Kaolin mit basischen Farbstoffen konnte beobachtet werden, daß sich Kaoline verschiedener Provenienz nicht vollkommen gleich verhielten. So zeigte ein lange Jahre im Laboratorium gestandenes, geschlämmtes Kaolin ein besonders gutes Anfärbevermögen, während ein erst kürzlich bezogenes Kaolinmuster ein weitaus geringeres Anfärbevermögen aufwies. Auch eine Probe Zettlitzer Kaolin, welche ich der Freundlichkeit des Herrn Prof. Linke verdanke, zeigte nur ein mittleres Anfärbevermögen, während ein mit Kaolin *P* bezeichnetes Muster eines hiesigen Händlers nach dem Schlämmen ein weitaus größeres Anfärbevermögen besaß. Die besser wirkenden Kaolinsorten besaßen folgende Zusammensetzung:

	Altes Kaolinmuster	Zettlitzer Kaolin	Kaolin *P*
Verlust bei 100°	2·236%	—	0·811%
Glühverlust	12·362	12·82%	12·340
SiO_2	46·647	46·34	49·109
Fe_2O_3	1·060	1·19	0·860
Al_2O_3	37·641	38·63	36·387
CaO	0·494	Spuren	0·318
MgO	0·288	Spuren	0·121
Alkalien (K_2O)	1·263	1·75	0·963
SO_3	0·702	Spuren	0·424
Cl	—	—	—
CO_2	—	?	—

Diesen Analysen zufolge wäre das Muster »Kaolin *P*« das kieselsäurereichste und auch das sauerste Kaolinmuster und würde dies auch sein günstiges Verhalten beim Anfärben erklären.

Um nun von Zufälligkeiten unabhängig zu sein, wurden alle Versuche mit selbstgeschlämmtem Kaolin *P* ausgeführt.

Die Versuche gingen dahin, festzustellen, ob Kaolin bestimmte Mengen Farbbasen aufzunehmen vermag, ob eine

Äquivalenz in der Aufnahme verschiedener Farbbasen zu konstatieren ist und welchen Einfluß Verdünnung beziehungsweise Konzentration und Temperaturerhöhung der Farbflotte auf die Aufnahmsfähigkeit ausüben.

Man konnte hier bestimmtere Resultate voraussehen, da das anzufärbende Material ein anorganisches war und sich außer der kolorimetrischen Untersuchung der Farbflotte auch noch die Möglichkeit der Untersuchung des gewaschenen Farblackes auf seinen Kohlenstoffgehalt (eventuell Stickstoffgehalt) bot.

Die ersten quantitativen Versuche wurden auch auf dem erstgenannten Wege mittels des Wolff'schen Kolorimeters verfolgt. Um persönlichen Täuschungen auszuweichen, wurden die Beobachtungen stets von drei Personen ausgeführt und fielen diese fast stets übereinstimmend aus. Die Resultate konnten indes in gar keine Übereinstimmung gebracht werden und die später vorgenommenen Kontrollen durch die Kohlenstoffbestimmung ergaben, daß die auf kolorimetrischem Wege gefundenen Werte entweder bis 33% zu hoch oder bis 18% zu niedrig gefunden worden waren. Ich will vorläufig hier nicht auf die Ursachen dieser Fehler eingehen, ich möchte nur durch diese Tatsachen die Unverläßlichkeit der kolorimetrischen Methode bei gleichartigen Untersuchungen feststellen und bemerken, daß die Fehlerquellen bei Versuchen mit der durchaus nicht unlöslichen Wolle aller Wahrscheinlichkeit noch zahlreicher sein müssen.

Ich beschränkte mich deshalb bei weiteren Versuchen nur auf die zweite Methode.

Je 10 *g* Kaolin *P* wurden heiß oder kalt mit der Farbstofflösung behandelt, nach einer halben Stunde der gefärbte Niederschlag mit heißem oder kaltem Wasser so lange dekantiert, bis die abgezogene Flüssigkeit farblos war. Das gefärbte Kaolin wurde nun am Filter gesammelt, dann an der Luft und schließlich bei 100° zum konstanten Gewicht getrocknet. Ich erwähne nochmals, daß das verwendete Kaolin kohlensäurefrei war. Die Bestimmung des Kohlenstoffes geschah durch Verbrennung wie bei der Elementaranalyse; aus der gefundenen Kohlensäure wurde der Kohlenstoffgehalt und aus diesem

unter Zugrundelegung der chinoiden Farbbasenformel die Menge der aufgenommenen Farbbase berechnet.

1. 10 *g* Kaolin *P* wurden kalt mit 40 cm^3 einer Lösung von 4 *g* Diamantfuchsin (Bayer & Comp.) im Liter angefärbt 0·8096 *g* des erhaltenen Farblackes gaben 0·0249 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0068 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind also 0·0838 *g* Kohlenstoff enthalten.
2. 10 *g* Kaolin *P* wurden heiß mit 80 cm^3 einer Lösung von 2 *g* Diamantfuchsin (Bayer & Comp.) im Liter angefärbt. 0·7870 *g* des erhaltenen Farblackes gaben 0·0217 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0059 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind also 0·0752 *g* Kohlenstoff enthalten.
3. 10 *g* Kaolin *P* wurden heiß mit 80 cm^3 einer Lösung von 2 *g* Fuchsin (Farbwerke Höchst) im Liter angefärbt. 0·7568 *g* des erhaltenen Farblackes gaben 0·0214 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0058 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind also 0·0771 *g* Kohlenstoff enthalten.
4. 10 *g* Kaolin *P* wurden heiß mit 250 cm^3 einer Lösung, enthaltend 1 *g* Diamantfuchsin (Bayer & Comp.) angefärbt. 0·8307 *g* des erhaltenen Farblackes gaben 0·0215 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0059 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind demnach 0·0705 *g* Kohlenstoff enthalten.
5. 10 *g* Kaolin *P* wurden heiß mit 80 cm^3 einer Lösung, enthaltend 1·875 *g* Parafuchsin (Farbwerke Höchst) im Liter angefärbt. 0·7654 *g* des erhaltenen Lackes gaben 0·0173 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0052 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind demnach 0·0679 *g* Kohlenstoff enthalten.
6. 10 *g* Kaolin *P* wurden heiß mit 40 cm^3 einer Lösung, enthaltend 3·195 *g* Methylenblau I*aD* (Farbwerke Höchst) im Liter angefärbt. 0·8163 *g* des erhaltenen Farblackes gaben 0·0212 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0058 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind also 0·0708 *g* Kohlenstoff enthalten.
7. 10 *g* Kaolin *P* wurden kalt mit 40 cm^3 derselben Methylenblaulösung wie unter 6. angefärbt. 0·8311 *g* des erhaltenen Lackes gaben 0·0212 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0058 *g*

Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind demnach 0·0695 *g* Kohlenstoff enthalten.

8. 10 *g* Kaolin *P* wurden heiß mit 80 cm^3 einer Lösung von 1·595 *g* Methylenblau I*aD* (Farbwerke Höchst) im Liter angefärbt. 0·8249 *g* des erhaltenen Farblackes gaben 0·0216 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0058 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind demnach 0·0714 *g* Kohlenstoff enthalten.

9. 10 *g* Kaolin *P* wurden heiß mit 250 cm^3 einer Lösung, enthaltend 1 *g* Methylenblau I*aD* (Farbwerke Höchst) angefärbt. 0·8030 *g* des erhaltenen Farblackes gaben 0·0196 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·00534 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind also 0·0665 *g* Kohlenstoff enthalten.

10. 10 *g* Kaolin *P* wurden heiß mit 80 cm^3 einer Lösung, enthaltend 2·755 *g* Kristallviolett (wasserhaltig, Badische Anilin- und Sodafabrik) im Liter angefärbt. 0·8370 *g* des erhaltenen Farblackes gaben 0·0326 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0089 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind demnach 0·1062 *g* Kohlenstoff enthalten.

11. 10 *g* Kaolin *P* wurden heiß mit 80 cm^3 einer Lösung, enthaltend 2·755 *g* Kristallviolett (wasserfrei, Farbwerke Höchst) im Liter angefärbt. 0·8202 *g* des erhaltenen Farblackes gaben 0·0393 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0107 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* des Lackes sind also 0·1305 *g* Kohlenstoff enthalten.

12. 0·9709 *g* des wie unter 10. erhaltenen Farblackes gaben 0·0406 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0111 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind demnach 0·1140 *g* Kohlenstoff enthalten.

13. 0·5110 *g* des wie unter 11. erhaltenen Farblackes gaben 0·0258 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0070 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind also 0·137 *g* Kohlenstoff enthalten.

14. 0·7967 *g* des wie unter 11. erhaltenen Farblackes gaben 0·0389 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0106 *g* Kohlenstoff. In 10 *g* Lack sind also 0·1335 *g* Kohlenstoff enthalten.

Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenstellung der hier erhaltenen Resultate und zugleich in der letzten Spalte die

aus dem Kohlenstoffgehalt der Lacke berechneten Mengen chinoider Farbbasen.

Farbstoff	Konzentration, in 1 Liter sind enthalten Gramm	Gebotene Kubikzentimeter	In 10 Gramm des Farblackes sind enthalten Gramm Kohlenstoff	In 10 Gramm des Farblackes sind enthalten Gramm Farbbase
1. Fuchsin	4	40	0·0838	0·105
2. »	2	80	0·0752	0·095
3. »	2	80	0·0771	0·097
4. »	4	250	0·0705	0·089
5. Parafuchsin	1·875	80	0·0679	0·085
6. Methylenblau	3·195	40	0·0708	0·105
7. »	3·195	40	0·0695	0·103
8. »	1·595	80	0·0714	0·105
9. »	4	250	0·0665	0·098
10. Kristallviolett	2·755	80	0·1062	0·132
11. » wasserfrei	2·755	80	0·1305	0·162
12. Kristallviolett	2·755	80	0·1140	0·141
13. » wasserfrei	2·755	80	0·1370	0·169
14. Kristallviolett wasserfrei	2·755	80	0·1335	0·115

Aus dieser Zusammenstellung ist zunächst zu entnehmen, daß für Fuchsin und Methylenblau weder die Verdünnung des gebotenen Farbstoffes noch die Temperatur einen nennenswerten Einfluß auf die Menge des aufgenommenen Farbstoffes ausübt; ferner wird auch bei einem großem Überschuß an Farbstoff nur eine bestimmte Menge aufgenommen. Es sei hier bemerkt, daß absichtlich stets so viel Farbstoff in Verwendung kam, daß die Farbflotte nicht entfärbt wurde, daß also ein Überschuß an Farbstoff vorhanden war.

Bezüglich der Versuche mit Kristallviolett ist zu bemerken, daß hier aus Versehen von den beiden verwendeten Sorten gleiche Mengen verwendet wurden. Die bei diesem Farbstoff erzielten Resultate stimmen bezüglich des wasserhaltigen Farbstoffes mit den bei den übrigen Farbstoffen erhaltenen Werten ziemlich gut überein; beim wasserfreien Kristallviolett wurden jedoch aus bisher nicht bekannten Ursachen wohl untereinander stimmende, aber den übrigen Farbstoffen gegenüber viel zu hohe Zahlen erhalten.

Läßt man nun die mit wasserfreiem Kristallviolett erhaltenen Resultate aus obigen Gründen vorläufig hinweg und dividiert zum Vergleich die für die übrigen Farbbasen erhaltenen Werte durch die Molekulargewichte der chinoiden Farbbasen (Fuchsin 302, Parafuchsin 288, Methylenblau 284 und Kristallviolett 372), so erhält man folgende Vergleichswerte:

1.	0·348	6.	0·369	10.	0·355
2.	0·314	7.	0·363	12.	0·379
3.	0·321	8.	0·369		
4.	0·295	9.	0·345		
5.	0·295				

Im Mittel aus diesen 11 Versuchen berechnet sich somit für das Kaolin *P* die Zahl

0·341.

Die Abweichungen von dieser Zahl fallen jedenfalls auf die Versuchsfehler; sie sind indes immerhin so geringfügig, daß man auf Grund der erhaltenen Werte ein äquivalentes Aufgehen der verschiedenen basischen Farbstoffe annehmen muß.

Es ist nun wohl gestattet, diese Tatsache auch auf andere saure Silikate auszudehnen; es läßt aber auch vermuten, daß das Anfärben dieser basischen Farbstoffe auf anderen Grundlagen in äquivalenten Mengenverhältnissen vor sich gehe; nur scheint die Konstatierung dieser Tatsache dort, wo komplizierte organische Verbindungen die Grundlagen bilden, außerordentlich schwierig zu sein.

Es müssen hier noch einige Versuche mitgeteilt werden, welche bezweckten, das Kaolin durch Behandeln mit Natron-

lauge oder Flußsäure aufnahmsfähiger für basische Farbstoffe zu machen.

Es wurden je 5 *g* Kaolin abgewogen und eine solche Gewichtsmenge mit Laboratoriumnatronlauge eine halbe Stunde am Wasserbade erwärmt, die andere gleiche Gewichtsmenge indes nur mit Wasser in gleicher Weise behandelt. Nach dem gründlichen Auswaschen der mit Lauge behandelten Probe wurden dann beide Gewichtsmengen in ganz gleicher Weise mit je 12 cm^3 einer Fuchsinlösung (enthaltend 1·26 *g* in 250 cm^3) warm eine halbe Stunde angefärbt und dann durch Dekantation gewaschen. In dem Filtrate wurden kolorimetrisch die noch vorhandenen Farbstoffmengen bestimmt und daraus die Menge des aufgenommenen Fuchsins berechnet. Dabei ergab sich, daß die mit Natronlauge behandelte Kaolinprobe mehr als die vierfache Menge Fuchsin gegenüber der nur mit Wasser behandelten Probe aufgenommen haben würde. Dies entsprach nun aber durchaus nicht der Farbe der gefärbten Kaoline, welche vermuten ließ, daß das mit Natron behandelte Kaolin höchstens die doppelte Farbstoffmenge gegenüber der Vergleichsprobe aufgenommen haben konnte. Eine Verbrennung ergab in der Tat, daß auch hier die kolorimetrische Untersuchung unverläßlich war und daß die Kohlenstoffzahlen im Verhältnis von 2 : 1 standen.

Die Behandlung desselben Kaolins mit Flußsäure ergab nach dem vollständigen Auswaschen ein Produkt, welches sich mit Fuchsinlösung etwas schlechter anfärbte als das mit Natronlauge behandelte Kaolin.

Die bei 100° getrockneten, mit Natronlauge oder Flußsäure behandelten Kaolinproben zeigten folgende prozentische Gehalte an Kieselsäureanhydrid und Aluminiumoxyd:

	Kaolin *P*	Mit Natronlauge behandeltes Kaolin *P*	Mit Flußsäure behandeltes Kaolin *P*
SiO_2	49·11 %	48·54 %	54·27 %
Al_2O_3	36·39	34·96	34·42
Molekularverhältnis:			
$SiO_2 : Al_2O_3$	2·29 : 1	2·36 : 1	2·69 : 1

Um die eigentümliche Wirkung der verschiedenen teils nicht, teils mit Salzsäure, Flußsäure oder Natronlauge behandelten Kaoline beim Färbeprozeß näher kennen zu lernen, wurden diese Kaoline bei 100° getrocknet, dann je $^1/_2$ *g* derselben mit gleichen Mengen gleicher Lösungen von Fuchsin, Methylenblau und Ponceau 2 *G* versetzt und zu den Mischungen entweder gleiche Mengen verdünntes Ammoniak oder verdünnte Salzsäure zugefügt. Die Proben wurden gut durchgeschüttelt und nach dem Absetzen die Farbe der Niederschläge und der über denselben stehenden Lösungen vergleichsweise ermittelt. Hiebei wurden folgende Resultate erhalten: Siehe Tabellen auf p. 758 bis 760.

Aus diesen Resultaten ist zu ersehen, daß das vorher mit Salzsäure behandelte Kaolin sich im wesentlichen in jeder Lösung gleich dem ursprünglichen, nicht weiter behandelten Kaolin verhält, daß das mit Flußsäure geätzte Kaolin ein anderes Verhalten zeigt, indem es die Lösungen der basischen Farbstoffe nicht ganz, dagegen die Lösung des sauren Farbstoffes in saurer Lösung sehr stark entfärbt, daß endlich das mit Natronlauge behandelte Kaolin sich sowohl in den Lösungen basischer als auch in sauren Lösungen saurer Farbstoffe stark anfärbt und dabei die Lösungen teils ganz, teils mehr oder weniger stark entfärbt.

Durch Behandlung eines Kaolins mit Flußsäure oder mit Natronlauge kann man demselben also abgeänderte, durch die chemische Veränderung bedingte Anfärbeeigenschaften erteilen.

Schließlich muß ich noch einer Versuchsreihe hier Erwähnung tun, welche ich, angeregt durch die Ansichten von Binz und Schroeter über die Zurückführbarkeit von Färbevorgängen ausgeführt habe, um den Einfluß steigender Salzsäuremengen auf das Färbevermögen von Fuchsin bei Schafwolle kennen zu lernen.

Gleiche Gewichtsmengen desselben Schafwollgewebes wurden unter ganz gleichen Umständen mit gleich viel Flüssigkeit, gleich viel derselben Fuchsinlösung, bei gleicher Temperatur und in gleicher Zeitdauer angefärbt. Nur wurden den Farbbädern steigende Mengen Salzsäure (1 $cm^3 = 0 \cdot 002045\,g$ HCl) zugesetzt, und zwar so, daß pro Molekül Farbstoff

Fuchsin.

Neutrale Lösung				Saure Lösung				Ammoniakalische Lösung			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Kaolin *P*	Kaolin *P* mit Salzsäure behandelt	Kaolin *P* mit Flußäure behandelt	Kaolin *P* mit Natron behandelt	Kaolin *P*	Kaolin *P* mit Salzsäure behandelt	Kaolin *P* mit Flußsäure behandelt	Kaolin *P* mit Natron behandelt	Kaolin *P*	Kaolin *P* mit Salzsäure behandelt	Kaolin *P* mit Flußsäure behandelt	Kaolin *P* mit Natron behandelt
Niederschlag: Normal stark gefärbt. Flüssigkeit: Sehr blaß gefärbt.	Wie 1.	Niederschlag: Normal gefärbt. Flüssigkeit: Deutlich fuchsinrot gefärbt.	Niederschlag: Normal sehr stark gefärbt. Flüssigkeit: Farblos.	Niederschlag: Blaß fleischfarben. Flüssigkeit: Farblos.	Wie 5.	Niederschlag: Dunkelrot gefärbt. Flüssigkeit: Fuchsinrot gefärbt.	Beinahe wie 7.	Wie 1.	Wie 1, nur setzt sich der Niederschlag sehr langsam ab.	Niederschlag: Schwächer gefärbt wie bei 1. Flüssigkeit: Besitzt schwach violetten Stich.	Wie 10.

Methylenblau.

Neutrale Lösung				Saure Lösung				Ammoniakalische Lösung			
13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Kaolin *P*	Kaolin *P* mit Salzsäure behandelt	Kaolin *P* mit Flußsäure behandelt	Kaolin *P* mit Natron behandelt	Kaolin *P*	Kaolin *P* mit Salzsäure behandelt	Kaolin *P* mit Flußsäure behandelt	Kaolin *P* mit Natron behandelt	Kaolin *P*	Kaolin *P* mit Salzsäure behandelt	Kaolin *P* mit Flußsäure behandelt	Kaolin *P* mit Natron behandelt
Niederschlag: Normal stark gefärbt. Flüssigkeit: Farblos.	Wie 13.	Niederschlag: Wie bei 13. Flüssigkeit: Sehr blaß grünlichblau gefärbt.	Wie 13.	Wie 13.	Wie 13.	Niederschlag: Wie bei 13. Flüssigkeit: Deutlich grünblau gefärbt.	Wie 13.	Wie 13.	Wie 13.	Wie 19.	Wie 13.

Ponceau *GG*.

Neutrale Lösung				Saure Lösung				Ammoniakalische Lösung			
25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Kaolin *P*	Kaolin *P* mit Salzsäure behandelt	Kaolin *P* mit Flußsäure behandelt	Kaolin *P* mit Natron behandelt	Kaolin *P*	Kaolin *P* mit Salzsäure behandelt	Kaolin *P* mit Flußsäure behandelt	Kaolin *P* mit Natron behandelt	Kaolin *P*	Kaolin *P* mit Salzsäure behandelt	Kaolin *P* mit Flußsäure behandelt	Kaolin *P* mit Natron behandelt
Niederschlag: ungefärbt. Flüssigkeit: Rotorange gefärbt.	Wie 25.	Wie 25.	Wie 25.	Wie 25.	Wie 25.	Niederschlag: Ziegelrot gefärbt. Flüssigkeit: Blaß gelborange gefärbt.	Niederschlag: Wie bei 31. Flüssigkeit: Schwächer wie bei 31 gefärbt.	Wie 25.	Wie 25.	Wie 25.	Wie 25.

(Monochlorhydrat) 3 Moleküle, 5 Moleküle, 9 Moleküle und 65 Moleküle HCl und mehr in Anwendung gelangten.

Es ergaben nun die gefärbten Wollproben, daß bis zu dem Zusatz von 5 Molekülen Chlorwasserstoff ein wesentlicher Unterschied in der Intensität der Färbungen nicht zu konstatieren war (die Nuancen gingen nur allmählich mehr ins Violette), daß aber schon die Probe mit 9 Molekülen Chlorwasserstoff einen wesentlichen Unterschied aufwies, indem sie lichter und violetter aussah; in weitaus schlechterer Art war natürlich die Probe mit 65 Molekülen Salzsäure angefärbt und konnte man gegenüber den ersten drei Proben einen Intensitätsunterschied von 50 % wahrnehmen.

Die Zurückführbarkeit des Färbevorganges ist also auch bei Schafwolle und Fuchsin zu konstatieren. Daß ein gewisser Überschuß freier Säure noch nicht schädigend einwirkt, läßt sich durch die Absättigungsmöglichkeit der Säure durch basische Wollbestandteile ganz ungezwungen erklären.

Die Herren J. Haager, P. Gelmo, R. Doht und E. Tuschek haben mich bei der Ausführung dieser Arbeit eifrigst unterstützt, wofür ich ihnen den besten Dank ausspreche.

Zur Konstitution des β-*i*-Cinchonicins

von

K. Kaas.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1904.)

Wie Zd. H. Skraup[1] gezeigt hat, geht das β-*i*-Cinchonin beim Schmelzen des sauren Sulfates in eine isomere Base über; es verhält sich in dieser Beziehung ganz so wie das Cinchonin, welches bei derselben Behandlung sich in das Cinchonicin umwandelt.

Die Umlagerung des Cinchonins ist nach der Untersuchung von v. Miller und Rhode[2] der Übergang einer tertiären Hydroxylverbindung in eine sekundäre Ketobase.

Ob die Umwandlung des β-*i*-Cinchonicins in derselben Art verläuft wie beim Cinchonin bedarf aber noch weiterer Aufklärung.

Denn ebensowenig wie es bisher gelungen ist, im β-*i*-Cinchonin eine Hydroxylgruppe nachzuweisen, gelang es, dessen Umlagerungsprodukt als Ketoverbindung zu charakterisieren und eben deshalb ist für das letztere statt der einfacheren Bezeichnung β-*i*-Cinchonicin der Name β-*i*-Pseudocinchonicin gewählt worden.

Zweck vorliegender Untersuchung war, festzustellen, ob das β-*i*-Pseudocinchonicin eine Enol- oder eine Ketoverbindung sei.

Der Nachweis wurde zunächst durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid versucht, welches in einer Hydroxyl-

---

1 Wiener Monatshefte, *21*, 523 (1900).

2 Berliner Berichte, *27*, 1279 (1894).

base an die Stelle eines OH ein Cl einführen mußte, in einer Ketoverbindung aber ein O allein durch 2 Cl ersetzen konnte.

Tatsächlich wurde eine Base erhalten, die nun ein Chloratom enthielt, es war aber dabei doch recht auffallend, daß auch bei Anwendung möglichst trockenen Materials bei der Einwirkung sehr reichlich Salzsäuregas entwich. Deshalb war es nicht unmöglich, daß die für die Ketoverbindung mögliche Reaktion eintritt, das Reaktionsprodukt aber sofort ein Molekül Salzsäure abspaltet.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid lieferte keine kristallisierende Substanz. Dafür war die Benzoylverbindung leicht rein darzustellen. Die Existenz einer solchen kann selbstverständlich nichts für die Anwesenheit der Hydroxylgruppe beweisen, da eine sekundäre Ketobase doch auch ein Benzoylderivat liefern muß.

Doch war es wieder auffallend, daß die erhaltene Benzoylverbindung gegen alkoholisches Kali sehr beständig war.

Ein unzweideutiger Beweis für die Ketonatur wurde endlich durch die Einwirkung von Jodmethyl erbracht.

Das β-*i*-Cinchonicin, wie unter Weglassung des jetzt überflüssigen Wortes pseudo die Base von nun an heißen soll, gibt bei vorsichtiger Behandlung eine Jodmethylverbindung, aus welcher Ammoniak eine methylierte Base abspaltet, die in Form des Chlorhydrates sehr gut kristallisiert. In dieser Base ist das Methyl nicht an Sauerstoff gebunden, wie ihr Verhalten gegen Jodwasserstoff zeigte, sondern an Methyl; sie ist deshalb ganz so wie das Cinchonicin eine sekundäre Base und deshalb zweifellos eine Ketoverbindung.

Das läßt sich aber noch in einer anderen Art feststellen.

Wie Miller und Rhode[1] gezeigt haben, geht das Jodmethylat des Cinchonins, mit Kalilauge zerlegt, unter Abspaltung von Jodwasserstoff in eine Base über, welche identisch ist mit jener, die durch Methylierung des Cinchonicins entsteht.

Ganz Analoges stellte sich für das β-*i*-Cinchonin heraus.

---

[1] Berl. Ber., *27*, 1187 (1894).

Dessen Jodmethylat gab, mit wässerigem Kali gekocht, eine Base, deren Chlorhydrat identisch ist mit jenem, das durch Methylierung des β-*i*-Cinchonicins entsteht.

Letzteres muß also auch deshalb zum β-*i*-Cinchonin in derselben Beziehung stehen wie das Cinchonicin zum Cinchonin.

Durch diese Versuche gewinnt die Auffassung von Skraup, β-*i*-Cinchonin sei trotz seines abweichenden Verhaltens bei Reaktionen, die sonst für Hydroxylverbindungen beweisend sind, doch nur ebenso wie das Cinchonin eine Hydroxylverbindung und das β-*i*-Cinchonicin trotz analoger Anomalien eine Ketoverbindung, eine weitere Stütze.

Und was für das β-*i*-Cinchonin und das β-*i*-Cinchonicin hier auseinandergesetzt ist, gilt dann auch für das α-*i*-Cinchonin und das α-*i*-Cinchonicin.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Das β-*i*-Cinchonicin wurde nach der Vorschrift von Skraup in Form des gut kristallisierenden Chlorhydrates dargestellt.

5 *g* des bei 105° getrockneten Salzes wurden mit 10 *g* Phosphorpentachlorid und 40 *g* Chloroform vermischt. Hiebei trat geringe Erwärmung ein. Nun wurde durch zwei Stunden am Wasserbade erwärmt, wobei Entwicklung von Salzsäuregas zu beobachten war. Dann wurde der Kolbeninhalt unter Kühlung mit Wasser vermischt, das Chloroform von der wässerigen Lösung getrennt und letztere mit Ammoniak und Äther ausgeschüttelt. Die nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Masse ist sirupös und konnte auch nach genauem Neutralisieren mit Salzsäure eine Kristallisation nicht erzielt werden. Der Sirup, in Salpetersäure gelöst, gibt keine Chlorreaktion. Nach dem Glühen mit Kalk ist aber die Chlorreaktion des Sirups sehr deutlich. Um zu einer analysenfähigen Substanz zu kommen, wurde der Sirup in absolutem Äther gelöst und in diese Lösung trockenes Salzsäuregas eingeleitet, worauf reichliche Abscheidung eines gelblichen, higroskopischen, in mikroskopischen kurzen derben Prismen kristal-

lisierenden Körpers eintrat. Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag bei 150°. Dieser änderte sich auch nicht, nachdem das Salz in Wasser gelöst, diese Lösung mit Ammoniak und Äther ausgeschüttelt, letzterer getrocknet und durch neuerliches Einleiten von Salzsäuregas das Salz wieder ausgefüllt worden war. Die durch Glühen mit Kalk ausgeführte Chlorbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0·1342 *g* bei 105° getrocknete Substanz gab 0·1386 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Cl.2\,HCl$	Gefunden
Cl.........	27·3	25·56

Bei der Titration nach Vollhard verbrauchten:

0·1045 *g* bei 105° getrocknete Substanz 5·2 cm^3 $^1/_{10}$ normale Silberlösung.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Cl.2\,HCl$	Gefunden
Cl.........	18·40	17·7

Dieses saure Chlorhydrat wurde in einer Lösung von Eisessig mit Silberacetat behandelt. Es trat schwache Erwärmung ein. Nach öfterem Schütteln, Erwärmen und 24stündigem Stehenlassen wurde filtriert, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak und Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des letzteren war ölig und gab nach dem Glühen mit Kalk eine starke Chlorreaktion. Eine Abspaltung des im Molekül befindlichen Chlors hat also nicht statt. Auch Cinchoninchlorid gab, in derselben Weise behandelt, dasselbe negative Resultat.

Einwirkung von Benzoylchlorid.

10 *g* im Vakuum getrocknete Base, mit 20 *g* trockenem Benzol und 17 *g* Benzoylchlorid vermischt, ließen nach drei Minuten langem Schütteln unter Erwärmung eine reichliche Menge eines gelben Körpers ausfallen, so daß der Kolbeninhalt

fast erstarrte. Der Körper abgesaugt und mit Äther bis zum Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid gewaschen, schmolz bei 220°. Aus Wasser läßt sich der Körper sehr gut umkristallisieren und schießt er in schönen Nadeln aus. Nach dreimaligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt bei 228°. Die Kristalle enthalten 1 Molekül Kristallwasser.

0·2194 *g* verloren, bei 105° getrocknet, 0·0075 *g*.

	Berechnet für $C_{26}H_{25}.N_2O_2.HCl+H_2O$	Gefunden
1 H_2O.......	3·9	3·88

0·2009 *g* bei 105° getrocknet gaben 0·0646 *g* AgCl.

0·1268 *g*, bei 105° getrocknet, gaben 0·3334 *g* CO_2 und 0·0691 H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{26}H_{25}N_2O_2.HCl$	Gefunden
Cl..........	8·39	7·95
C	71·81	71·71
H	6·21	6·10

Mit Ammoniak in Wasser suspendiert und mit Äther ausgeschüttelt, trat nach einiger Zeit völlige Lösung ein; die vom Äther getrennte wässerige Schicht gab, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert, keine Benzoësäure im Destillat. Auch mit alkoholischem Kali durch eine halbe Stunde am Dampfbade erhitzt, gab die Flüssigkeit, mit Äther ausgeschüttelt und mit Schwefelsäure angesäuert, beim Destillieren im Wasserdampfstrom keine Spur von Benzoësäureabscheidung.

Die freie Benzoylbase in fester Form zu erhalten, gelang nicht.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

5 *g* Base wurde mit 50 *g* Essigsäureanhydrid durch 5 Stunden am Wasserbade erhitzt, zum Sirup verdunstet, mit Alkohol nochmals eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Äther unter Zusatz von Sodalösung ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein dicker Sirup, der weder aus trockenem Äther noch aus Ligroin oder Benzol fest erhalten werden konnte. Auch beim Fällen einer Lösung des Körpers in Benzol mit Ligroin fiel er wieder ölig aus. Auch der Versuch, ein neutrales Chlorhydrat kristallisiert zu erhalten, scheiterte.

Daß Acetylierung erfolgt ist, geht aus folgendem Versuch hervor. Der ölige Körper wurde mit alkoholischem Kali eine Stunde erwärmt, der größte Teil des Alkohols sodann verdunstet, sodann mit Wasser aufgenommen und von der abgeschiedenen Base abfiltriert. Das eingetrocknete Filtrat gab deutlichen Geruch nach Essigäther, als es mit Alkohol und Schwefelsäure erwärmt wurde.

Einwirkung von Jodmethyl.

Reines β-*i*-Cichonicin-Chlorhydrat wurde mit Ammoniak zerlegt, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet. Die so im Gewichte von 4·8 *g* erhaltene Base wurde in wenig absolutem Methylalkohol gelöst und mit der für den Eintritt eines Methyls berechneten Menge Jodmethyl (2·9 *g*) vermischt, wobei mäßige Temperaturerhöhung zu beobachten war. Nach mehrstündigem Stehen war eine ziemlich beträchtliche Menge eines gelblichen Körpers ausgeschieden, der abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und dann aus einem Gemenge von 7 Teilen Methylalkohol und 3 Teilen Wasser öfters umkristallisiert wurde. Erhitzt, wird der Körper bei 200° dunkler und zersetzt sich bei 268°. Die ausgeführte Jodbestimmung gab folgende Zahlen:

0·2505 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·1336 AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2O.(CH_3)HJ$	Gefunden
J.........	29·13	28·82

Der so erhaltene Körper ist schwach gelblich und besteht aus kurzen dicken Prismen.

2 *g* dieses Körpers wurden in wässerigem Methylalkohol gelöst, diese Lösung mit Ammoniak in der Kälte zerlegt, die in Freiheit gesetzte Base mit Äther ausgeschüttelt und letzterer bis zum Verschwinden der Jodreaktion gewaschen.

Der nach dem Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand ist ölig und jodfrei. Das daraus hergestellte neutrale Chlorhydrat war erst ölig, kristallisierte aber nach mehreren Tagen größtenteils, und zwar in rundlichen Kristallnestern, die aus feinen Nadeln bestanden und dem Ansehen nach von β-*i*-Pseudocinchonicinchlorhydrat sicher verschieden waren. Durch öfteres Umkristallisieren aus Wasser wurde der Körper in langen, feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten. Eine versuchte Methoxylbestimmung nach Zeisel verlief ergebnislos, die nach Herzig-Mayer ausgeführte Bestimmung des Methyls am Stickstoff gab folgende Zahlen:

0·3067 *g* in Vakuum getrocknet gaben 0·2163 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2O(CH_3)HCl$	Gefunden
CH_3	4·35	4·50

Somit ist die Methylgruppe an Stelle des Wasserstoffes der Imidogruppe getreten.

Da es von Interesse war, wie sich das Jodmethylat des β-*i*-Cinchonins bei der Behandlung mit Kaliumhydroxyd verhält, wurde das Jodmethylat dieser letzteren Base dargestellt, wie dies von Skraup[1] beschrieben ist.

Ich konnte diesen Körper schon nach mehrstündigem Stehen in der Kälte in reichlicher Ausbeute erhalten.

8 *g* dieses Jodmethylates wurden mit 2 *g* Kaliumhydroxyd und 500 *g* Wasser durch 6 Stunden am Wasserbade erhitzt, wobei die Kristalle verschwanden und statt dessen ein öliger Körper in großen Tropfen ausfiel. Die erkaltete trübe Flüssigkeit wurde

---

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 520 (1900).

mit Äther ausgeschüttelt, dieser bis zum Verschwinden der Jodreaktion mit Wasser gewaschen und mit Ätzkali völlig getrocknet. Bei langsamem freiwilligen Verdunsten blieb ein Sirup zurück, der in neutrales Chlorhydrat verwandelt wurde. Da dieses nach einem Tage noch nicht kristallisierte, impfte man es mit dem beim vorigen Versuche erhaltenen Methylkörper, worauf sogleich Kristallisation eintrat. Die erhaltenen Kristalle, mehrmals aus Wasser umkristallisiert, zeigen ganz dieselben Kristallformen wie das Chlorhydrat des Methyl-β-*i*-Pseudocinchonicin. Die nach Zeisel ausgeführte Methoxylbestimmung verlief negativ. Hingegen gab die nach Herzig und Mayer ausgeführte Methylbestimmung am Stickstoff nachstehendes Resultat:

0·4140 *g*, im Vakuum getrocknet, gaben 0·2993 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2O(CH_3)HCl$	Gefunden
CH_3	4·35	4·61

Einwirkung von sekundären asymmetrischen Hydrazinen auf Zucker

(I. Abhandlung)

von

stud. phil. **Rudolf Ofner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Der Behauptung Neuberg's,[1] daß nur Ketosen mit sekundär substituierten Hydrazinen Osazone liefern, bin ich vor kurzem in einer Arbeit »Zur Kenntnis einiger Reaktionen der Hexosen«[2] entgegengetreten, indem ich gezeigt habe, daß auch reine Glukose imstande ist, mit käuflichem Benzylphenylhydrazin unter Osazonbildung zu reagieren. Das von mir erhaltene Glukosazon hat sich mit dem zuerst von Neuberg dargestellten »Fruktosebenzylphenylosazon« (Schmelzpunkt 190°) als vollkommen identisch erwiesen. Der Schmelzpunkt lag nämlich ebenfalls bei 190°, ebenso jener einer Mischung der beiden Substanzen.

Was die Ausbeute anbelangt, so ist dieselbe ebenso klein, wie bei der Darstellung des Osazons aus Fruktose. Neuberg erhielt aus Fruktose 10 bis 15% der Theorie; ich bekam aus Glukose ungefähr ebensoviel, machte jedoch die Beobachtung, daß die Osazonmenge bei längerem Stehenlassen des Reaktionsgemisches nicht unerheblich zunehme.

---

[1] Berl. Ber., XXXV, 959, 2626 (1902).

[2] Monatshefte für Chemie, *25*, 611 (1904).

Ich habe nun Versuche angestellt, um festzustellen, ob sich etwa durch Abänderung der Versuchsbedingungen die Ausbeute an Osazon aus den beiden zunächst in Betracht kommenden Zuckern verbessern lasse.

Nachdem ich gefunden hatte,[1] daß das käufliche Benzylphenylhydrazin stark verunreinigt ist, indem es vor allem beträchtliche Mengen von Benzylidenbenzylphenylhydrazon neben etwas Phenylhydrazin enthält, mußte ich annehmen, daß das reine Präparat eine größere Menge Osazon liefern werde. Das Ergebnis der diesbezüglichen Versuche, bei denen ich ganz genau die gleichen Bedingungen wie früher beobachtete, war aber ein ganz unerwartetes. Weder aus Glukose noch aus Fruktose gelang es mir, bei Anwendung von reinem Benzylphenylhydrazin ein kristallisiertes Osazon zu erhalten.

Wohl scheidet sich nach einigen Stunden ein rotbraunes Öl ab, dieses konnte aber selbst durch Impfen mit Osazonkristallen nicht zum Erstarren gebracht werden und ging bei Zusatz von noch etwas Alkohol ebenso wie durch Äther glatt in Lösung. Aus diesem Umstande ergab sich nun, daß bei der Bildung des Osazons die Verunreinigungen des Benzylphenylhydrazins wesentlich beteiligt sind. Und zwar ist es, wie ich vorgreifend mitteilen will, das in dem käuflichen Benzylphenylhydrazin enthaltene Phenylhydrazin, welches in diesem Falle für die Osazonbildung unbedingt erforderlich ist. Fügt man nämlich zu einem nach Neuberg's Vorschrift, aber unter Anwendung von reinem Benzylphenylhydrazin und Fruktose hergestellten Reaktionsgemisch, das in dieser Form kein Osazon liefert, nachträglich eine geringe Quantität (drei Tropfen) Phenylhydrazin, so scheidet sich schon nach kurzer Zeit das Osazon aus. Die Ausbeute wird bei Zusatz von etwas mehr Phenylhydrazin größer.

Dieses Osazon ist ebenfalls identisch mit dem Neubergschen, bei 190° schmelzenden »Fruktosebenzylphenylosazon«. Rasch und in guter Ausbeute kann man dieses Osazon erhalten, wenn man in folgender Weise vorgeht: Man löst 1·8 *g* Fruktose

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 592 (1904).

in 10 cm^3 Wasser, fügt 5 *g* reines Benzylphenylhydrazin, ferner 1 *g* Phenylhydrazin hinzu, versetzt mit 6 cm^3 (50%) Essigsäure und soviel Alkohol, daß beim Erwärmen auf dem Wasserbad eine klare Lösung entsteht, erwärmt im ganzen durch 5 Minuten. In dem hierauf zu verschließenden Kölbchen erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einem Kristallbrei, welcher mit 40prozentigem Alkohol überschichtet, verrieben und abfiltriert wird. Hierauf kristallisiert man in 70prozentigem Alkohol um. Ausbeute: 3·8 *g*, ungefähr die fünffache Menge der von Neuberg erhaltenen Ausbeute.

Ein mit dem Neuberg'schen »Fruktosebenzylphenylosazon« ebenfalls identisches Produkt erhielt ich bei der Einwirkung von überschüssigem, reinem Benzylphenylhydrazin auf Phenylglukosazon. Zu diesem Zwecke wurden 3 *g* Phenylglukosazon mit 9 *g* Benzylphenylhydrazin und 9 cm^3 (50%) Essigsäure versetzt und in ungefähr 130 cm^3 (85%) Alkohol durch 5 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dreistündigem Kochen war noch ein Teil des Phenylglukosazons unverändert und schied sich erst nach ungefähr 12 Stunden zugleich mit den langen Nadeln des Reaktionsproduktes in Form ganz kleiner, zu kugeligen Aggregaten vereinigter Nädelchen vom Schmelzpunkt 202° aus. Bei Gegenwart eines Gemisches beider Osazone scheint die Kristallisation nämlich sehr verzögert zu werden. Es wurde daher nochmals erhitzt, wobei das Phenylglukosazon erst nach längerem Kochen in Lösung ging. Die heiße Lösung wurde durch ein Filter gegossen; sie schied hierauf beim Erkalten feine Nadeln einheitlicher Natur aus. Aus 25prozentiger Pyridinlösung umkristallisiert, schmilzt das Osazon bei 190°; der Schmelzpunkt ändert sich bei weiterem, zweimaligem Umkristallisieren nicht mehr.

Durch den Mischungsschmelzpunkt war die Identität dieses Osazons mit dem nach Neuberg aus Fruktose erhaltenen sichergestellt. Die Stickstoffbestimmung dieses Osazons ergab aber ein überraschendes Resultat.

0·2153 *g* Substanz gaben bei $t = 23°$, $b = 749·1$ *mm* 24·1 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für Phenyl-Benzylphenylosazon $C_{25}H_{28}O_4N_4$	Berechnet für Benzylphenylosazon $C_{32}H_{34}O_4N_4$
N........	12·7	12·5	10·4

Die Substanz konnte somit nicht das erwartete Benzylphenylosazon sein. Dagegen verlangt die Theorie für das gemischte Osazon mit je einem Phenyl- und Benzylphenylhydrazinrest einen Stickstoffgehalt, der dem gefundenen Wert entsprechen würde. Es war somit anzunehmen, daß das Benzylphenylhydrazin nur einen Phenylhydrazinrest verdrängt hat. Der Versuch, aus diesem primär-sekundären Osazon noch den zweiten Phenylhydrazinrest durch überschüssiges Benzylphenylhydrazin zu verdrängen und ein bisekundäres Benzylphenylosazon zu erhalten, blieb erfolglos.

Eine Spaltung dieses gemischten Osazons (nicht Osazongemisch!) zum Zwecke des Nachweises beider Hydrazinverbindungen unterblieb, da sich das Osazon infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser mittels Benzaldehyd nicht zerlegen läßt, konzentrierte Salzsäure aber, wie ich früher gezeigt habe,[1] auf Benzylphenylhydrazin an und für sich in dem Sinne einwirkt, daß sich auch stets Phenylhydrazin bildet, weshalb unter diesen Umständen bei der Zerlegung mit konzentrierter Salzsäure die Gegenwart des letzteren für das Vorhandensein des Phenylhydrazinrestes in dem gemischten Osazon nicht beweisend wäre. Ich habe mich daher zum Nachweis der beiden Hydrazinverbindungen in dem Osazon mit der Analyse der oftmals umkristallisierten Substanz begnügt.

Der Umstand, daß sich dieses Osazon mit dem nach Neuberg aus Fruktose und von mir aus Glukose und käuflichem Benzylphenylhydrazin dargestellten Osazon als identisch erwiesen hatte, machte es notwendig, die Richtigkeit meiner Beobachtung auch durch die Analyse der anderen Präparate zu kontrollieren.

---

[1] Monatshefte für Chemie *25*, 592 (1904).

Die Identität der Substanzen geht aus dem Umstande hervor, daß sie alle den gleichen Schmelzpunkt wie das nach **Neuberg** aus Fruktose dargestellte Osazon haben, daß ferner jede einzelne, gemischt mit diesem Fruktoseosazon, bei derselben Temperatur schmilzt wie das in demselben Bade befindliche reine Osazon der Fruktose. Ferner lieferten die Analysen aller dieser Substanzen übereinstimmende Resultate.

I. 0·2097 *g* Osazon aus Fruktose und käuflichem Benzylphenylhydrazin gaben bei $t = 23°$, $b = 744 \cdot 6$ *mm* 23·3 cm^3 feuchten Stickstoff.

II. 0·2037 *g* Osazon aus Fruktose und reinem Benzylphenylhydrazin nach Zusatz von Phenylhydrazin gaben bei $t = 23°$, $b = 740$ *mm* 22·8 cm^3 feuchten Stickstoff.

III. 0·2030 *g* Osazon aus Fruktose und reinem Benzylphenylhydrazin nach Zusatz von Phenylhydrazin gaben bei $t = 24°$, $b = 733$ *mm* 23·2 cm^3 feuchten Stickstoff.

IV. 0·1518 *g* Osazon aus Fruktose und reinem Benzylphenylhydrazin nach Zusatz von Phenylhydrazin gaben 0·3699 *g* CO_2 und 0·0862 *g* H_2O.

V. 0·2022 *g* Osazon aus reiner Glukose und käuflichem Benzylphenylhydrazin gaben bei $t = 23°$, $b = 740$ *mm* 22·6 cm^3 feuchten Stickstoff.

VI. 0·2153 *g* Osazon aus Phenylglukosazon durch Einwirkung von reinem Benzylphenylhydrazin gaben bei $t = 23°$, $b = 749 \cdot 1$ *mm* 24·1 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C........	—	—	—	66·47	—	—
H........	—	—	—	6·31	—	—
N........	12·6	12·5	12·67	—	12·5	12·7

	Berechnet für		
	Phenylglukosazon $C_{18}H_{22}O_4N_4$	Phenyl-Benzylglukosazon $C_{25}H_{28}O_4N_4$	Benzylphenylosazon $C_{32}H_{34}O_4N_4$
C........	60·3	66·96	71·4
H........	6·1	6·25	6·3
N........	15·6	12·5	10·4

Die Analysen beweisen mit einer jeden Zweifel ausschließenden Sicherheit, daß das in Frage stehende Osazon nur das gemischte, primär-sekundäre Phenyl-Benzylphenylosazon sein kann, welches aber von Neuberg, der es aus Fruktose erhalten hat, irrtümlich als Benzylphenylosazon beschrieben worden ist. Letzteres konnte bisher nicht erhalten werden, was wohl sterische Behinderung zur Ursache haben dürfte.

Nachdem mir durch die oben angeführten Versuche bekannt geworden war, daß die Ausbeute an Osazon von dem Gehalt an Phenylhydrazin in dem käuflichen Benzylphenylhydrazin abhänge, wiederholte ich den Versuch von Neuberg, indem ich mit einer geringeren Menge Zucker arbeitete, während ich bei den anderen Zusätzen das von Neuberg beobachtete Quantum einhielt. Außerdem bediente ich mich bei diesem Versuch eines schon älteren, stark zersetzten Benzylphenylhydrazinpräparates. Auf diese Weise erzielte ich eine prozentisch höhere Ausbeute an Osazon.

1 *g* Fruktose wurde in wenig Wasser gelöst, mit 6 *g* eines älteren, käuflichen Benzylphenylhydrazins, ferner mit 4 cm^3 (50%) Essigsäure und 12 cm^3 Alkohol (96%) versetzt und 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Hiebei blieb ziemlich viel eines braunen Öles ungelöst, herrührend von dem als Verunreinigung in dem Benzylphenylhydrazin enthaltenen, schwer löslichen Benzylidenbenzylphenylhydrazon. Es wurde nun im verschlossenen Kölbchen stehen gelassen und schon nach einer halben Stunde begann das Benzylidenbenzylphenylhydrazon zu kristallisieren; das Öl wurde durch Umschütteln rasch zum Erstarren gebracht. Nach ungefähr 24 Stunden wurde die dunkelbraune schmierige Kristallmasse abgesaugt, mit etwas absolutem Alkohol gewaschen, hierauf

mit Äther wiederholt digeriert, wobei die Verunreinigungen in Lösung gingen. Das Osazon blieb in Form eines gelblichbraunen amorphen Pulvers zurück und wurde aus Alkohol umkristallisiert und mit Äther gewaschen (Schmelzpunkt 190°). Ausbeute: 40% der Theorie.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in großem Überschuß auf das Benzylphenylhydrazon der Glukose entsteht, wie ich schon gezeigt habe, Phenylglukosazon, indem der Benzylphenylhydrazinrest verdrängt wird. Ein anderer Versuch, bei dem ich ungefähr die molekularen Mengen in Reaktion treten ließ, indem ich nach Zusatz der entsprechenden Menge 50prozentiger Essigsäure in möglichst verdünnter alkoholischer Lösung durch drei Stunden über einer kleinen Flamme erhitzte, lieferte zweierlei Kristalle, welche erst nach längerem Stehen zur Ausscheidung gelangten. Es war neben Phenylglukosazon auch das gemischte Phenyl-Benzylphenylosazon entstanden, indem nämlich bei Anwendung der molekularen Mengen von Phenylhydrazin nur eine teilweise Verdrängung des Benzylphenylhydrazinrestes eintritt.

Methylphenylhydrazin.

Veranlaßt durch die Beobachtungen, die ich bei der Einwirkung von Benzylphenylhydrazin auf Glukose gemacht hatte, habe ich auch versucht, das Methylphenylglukosazon auf direktem Wege aus Glukose und Methylphenylhydrazin darzustellen, was Emil Fischer[1] und Neuberg[2] nicht gelungen ist. Ersterer hat es aber auf indirektem Wege aus Glukoson dargestellt, wodurch der Beweis erbracht war, daß eine sterische Hinderung nicht vorliege, letzterer erhielt das identische Osazon aus Fruktose und sah sich dadurch veranlaßt, die Osazonbildung mit Methylphenylhydrazin, wie überhaupt mit sekundären asymmetrischen Hydrazinen als spezifische Ketosenreaktion hinzustellen.

Im Anfange stellte ich meine Versuche derart an, daß ich unter Anwendung von Glukose die gleichen Verhältnisse beobachtete, wie sie Neuberg für Fruktose vorschreibt.

[1] Berl. Ber. *22*, 91 (1889).

[2] Berl. Ber. XXXV, 959 (1902).

Hierauf ließ ich das Reaktionsgemisch im verschlossenen Kölbchen stehen und fand nach einigen Wochen eine schwarze teerige Substanz ausgeschieden, aus welcher durch Behandeln mit Äther lichtbraune Kristalle vom Schmelzpunkt 153° gewonnen werden konnten.

Bei Anwendung von weniger Wasser als die Neuberg'sche Vorschrift verlangt und von nur sehr wenig Alkohol schied sich das teerige Produkt schon nach 3 Tagen aus und nahm nach einiger Zeit an Quantität zu. Doch ist dieser Weg umständlich und gestattet eine nur sehr geringe Ausbeute.

Für die Gewinnung des Methylphenylglukosazons verfährt man am besten auf folgende Weise:

1·8 *g* Traubenzucker werden analog der Vorschrift Neuberg's in 10 cm^3 Wasser gelöst, hierauf 4 *g* Methylphenylhydrazin und soviel Alkohol zugesetzt, daß eine klare Lösung entsteht. Nach Hinzugabe von 4 cm^3 Essigsäure (50%) wird auf dem Wasserbade durch 5 Minuten erwärmt und hierauf im verschlossenen Kölbchen 24 bis 48 Stunden stehen gelassen. Sodann versetzt man mit dem zweifachen Volumen Äther und der fünffachen Menge Ligroin, erwärmt durch 3 Minuten auf dem Wasserbad und läßt, unbekümmert um das ausgeschiedene Wasser, stehen. Gewöhnlich schon nach $^1/_2$ bis 4 Stunden (manchmal dauert es auch 2 bis 3 Tage) beginnt die Ausscheidung des Methylphenylglukosazons in Form von rotgelben bis braunen Nadeln und ist nach einigen Stunden beendet. Durch Impfen und Reiben mit dem Glasstabe wird das Auskristallisieren beschleunigt. Hierauf wird abgegossen, die Kristalle mit etwas 40prozentigem Alkohol nachgewaschen und aus 40prozentigem Alkohol umkristallisiert. Es sind rotgelbe Nadeln, welche je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 142 bis 153° schmelzen.[1] Ausbeute ungefähr 30 bis 35% der Theorie. Die Identität mit dem aus Fruktose gewonnenen

---

[1] 0·1494 *g* Substanz gaben bei $t = 26°$, $b = 748$ *mm* 19·8 cm^3 feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{26}O_4N_4$
N	14·89	14·5

Präparate wurde durch den Schmelzpunkt einer Mischung beider Substanzen festgestellt, sie ergibt sich auch aus der Übereinstimmung der anderen Eigenschaften. Aus einem Gemisch von Chloroform und etwas Ligroin umkristallisiert, werden die Kristalle, wie schon Neuberg beobachtet hat, gelb und schmelzen etwas höher.

Bei Anwendung eines käuflichen Methylphenylhydrazinpräparates, welches durch seine Rotfärbung auf teilweise Zersetzung hinwies, erhielt ich neben den rotgelben Kristallen des Methylphenylglukosazons eine geringe Menge hellgelber Nadeln, welche sich in heißem 40prozentigen Alkohol nicht lösten und auf diese Weise von dem Methylphenylglukosazon getrennt werden konnten. Aus 96prozentigem Alkohol umkristallisiert, schmolzen sie bei 192°. Wie die weitere Untersuchung ergab, war dieses höher schmelzende, gelbe Produkt das Phenyl-Methylphenylglukosazon. Das angewendete Methylphenylhydrazin war somit durch geringe Mengen Phenylhydrazin verunreinigt. Letzteres dürfte durch teilweise Zersetzung des Präparates entstanden sein, ein analoger Fall, wie er von mir beim Benzylphenylhydrazin[1] näher studiert worden ist.

Bei Anwendung von Fruktose wurde das identische primär-sekundäre Osazon erhalten. 1·8 *g* Fruktose wurden in 10 *cm*³ Wasser gelöst, 4 *g* Methylphenylhydrazin, ferner 0·75 *g* Phenylhydrazin zugesetzt und umgeschüttelt. Durch Zufügen von einigen Kubikzentimetern Alkohol wurde eine klare Lösung hergestellt, welche nach Zusatz von 5 *cm*³ (50⁰/₀) Essigsäure im verschlossenen Kölbchen stehen gelassen wurde. Nach ungefähr einer Stunde war das Gemisch zu einem Brei rotbrauner und gelber Kristalle erstarrt. Derselbe wurde mit kaltem 40prozentigem Alkohol angerührt und abfiltriert. Beim Kochen mit 40prozentigem Alkohol gingen die rotbraunen Kristalle des Methylphenylfruktosazons in Lösung. Die ungelöst gebliebene, gelbe Substanz wurde aus heißem 96prozentigem Alkohol, in welchem sie sich ziemlich schwer löste, wiederholt umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 192 bis 195°.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 592 (1904).

Bei der Analyse gaben 0·2063 *g* Substanz bei $t = 22°$, $b = 740$ *mm* 28·3 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{24}O_4N_4$
N	15·4	15·0

Der Schmelzpunkt einer Mischung dieses Präparates mit dem oben erwähnten Phenyl-Methylphenylglukosazon lag bei 192°, woraus sich die Identität beider Substanzen ergeben hat.

Es wurde ferner der Versuch gemacht, das Methylphenylglukosazon aus dem Methylphenylhydrazon darzustellen. 1 *g* reines Methylphenylhydrazon[1] der Glukose wurden in 20 cm^3 Alkohol von 40% heiß gelöst, 1·5 *g* Methylphenylhydrazin und 1·5 cm^3 (50%) Essigsäure zugesetzt und auf dem Wasserbade durch 10 Minuten erhitzt, bis die Lösung orangerot geworden ist. Das verschlossene Kölbchen mit dem Reaktionsgemisch wurde nun 9 Stunden stehen gelassen, ohne daß selbst nach erfolgter Impfung eine Abscheidung von Kristallen eintrat. Hierauf wurde die Lösung mit dem doppelten Volumen Äther und der fünffachen Menge Ligroin versetzt, gut durchgeschüttelt; nach einigen Stunden kam etwas Osazon zur Ausscheidung. Aus dem Filtrate, welches noch durch eine halbe Stunde erhitzt wurde, erhielt ich nach einiger Zeit noch eine kleine Menge der Substanz. Im ganzen betrug die Ausbeute an Methylphenylglukosazon 0·7 *g* (ungefähr 50% der Theorie).

Das Methylphenylglukosazon läßt sich auch auf folgende Art erhalten: Man löst 1·8 *g* Traubenzucker in 10 cm^3 Wasser, fügt 4 *g* Methylphenylhydrazin hinzu, versetzt mit Alkohol, bis eine klare Lösung entsteht, konzentriert dieselbe durch langsames Verdampfen und stellt über konzentrierte H_2SO_4.

[1] Das Methylphenylhydrazon wurde nach der Vorschrift Neuberg's (Ber., XXXV, 965, Anmerkung) dargestellt; doch wurde, nachdem die Lösung auf dem Wasserbade durch langsames Verdampfen ziemlich konzentriert worden war, im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure stehen gelassen, wodurch das Hydrazon nicht in Form eines Sirups, sondern direkt als weißer Kristallbrei erhalten wurde. Aus 96prozentigem Alkohol umkristallisiert, schmolz es bei 130° (nach Neuberg 130°).

Sobald das Hydrazon sich auszuscheiden beginnt, werden 4 cm^3 (50%) Essigsäure und ein wenig Alkohol zugesetzt und bis zum Sieden erwärmt. Hierauf gibt man Äther und Ligroin in den bereits angegebenen Mengen hinzu. Nach einigen Stunden ist das Osazon ausgeschieden.[1]

Nachdem ich nun gezeigt habe, daß Glukose mit Methylphenylhydrazin, wenn auch erst nach längerer Einwirkung und in geringerer Ausbeute, als es bei der Fruktose der Fall ist, ein Osazon zu bilden vermag, so ist es klar, daß der Nachweis der Ketosen neben Aldosen mittels sekundärer asymmetrischer Hydrazine unsicher ist.

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, für die mir bei der Ausführung dieser Arbeit in so reichem Maße erwiesene Unterstützung meinen innigsten Dank zu sagen.

[1] Nach den Erfahrungen Lobry de Bruyn's und van Ekenstein's ist es nicht ausgeschlossen, daß bei diesem Versuche ein Teil der Glukose schon vor dem Zusatz der Essigsäure in Fruktose umgewandelt worden ist.

Über isomere Ester aromatischer Ketonsäuren

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Bredt[1] hat zuerst, gelegentlich seiner Untersuchungen über Lävulinsäure, die Hypothese aufgestellt, daß allen bisher als γ-Ketonsäuren aufgefaßten Substanzen die Oxylaktonformel zuzuteilen sei.

Bald darauf fand Graebe im Vereine mit Kohn und Huguenin,[2] daß das sogenannte Resorcinphtaleïn (Dioxybenzoylbenzoesäure) und die Diäthylamidometoxybenzoylbenzoesäure sich auffallenderweise nicht unter dem Einfluß von wasserentziehenden Mitteln (konzentrierter Schwefelsäure) in Anthrachinone umwandeln lassen.

Er schloß daraus,[3] daß diese beiden Säuren Oxylaktone seien, während er für die übrigen Benzoylbenzoesäuren die γ-Ketonformel beibehielt.

Dieser Annahme wurde indessen von G. Heller[4] die Begründung entzogen, welcher nachwies, daß die beiden von Graebe untersuchten Säuren (und ebenso die *p*-Oxybenzoylbenzoesäure) beim Erhitzen mit Schwefelsäure sulfuriert werden und dann einer Kondensation nicht mehr zugänglich sind.

Verhindert man die Sulfurierung durch Substitution mittels einer die Ringbildung nicht beeinflussenden Gruppe (Brom), so läßt sich wieder Anthrachinonbildung erzielen.

---

1 Annalen, *236*, 225.

2 Archives des sciences phys. et nat. de Genève, 1893, II, 92.

3 Siehe auch Berl. Ber., *28*, 29 (1895).

4 Berl. Ber., *28*, 312 (1885).

Inzwischen hatten Haller und Guyot[1] gefunden, daß das Benzoylbenzoesäurechlorid (welches sie mittels PCl_5 erhalten hatten) unter Zuhilfenahme von Aluminiumchlorid mit Benzol zu Phtalophenon kondensierbar sei. Andrerseits gelang es ihnen, als Zwischenprodukt der Kondensation von Phtalylchlorid und Benzol geringe Mengen Benzoylbenzoesäure zu isolieren.

Sie schließen daraus, daß der Benzoylbenzoesäure respektive ihrem Chlorid die Formeln

OH / $C—C_6H_5$ >O CO und Cl / $C—C_6H_5$ >O CO

zukommen müssen.

Zwei Jahre nach der ersten Publikation der französischen Forscher konnten nun aber Graebe und Ullmann[2] zeigen, daß man durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzoylbenzoesäure ein Amid erhält, welches durch den Hofmann'schen Abbau in *o*-Amidobenzophenon verwandelt werden kann, somit jedenfalls die Formel

$CO—C_6H_5$ $CONH_2$

besitzt.

Auch wird das mittels Chlorphosphor dargestellte Chlorid der Benzoylbenzoesäure durch Erhitzen leicht in Anthrachinon verwandelt. Da übrigens beim Abbau des Säureamids nur etwa die Hälfte desselben in Amin und die andere Hälfte in *o*-Benzoylbenzoesäure zurückverwandelt wird, so »wäre es nicht unmöglich, daß bei all diesen Derivaten der *o*-Benzoylbenzoesäure Gemenge der beiden tautomeren Verbindungen vorliegen«.

---

[5] Compt. rend., *119*, 140 (1894); Bull., (3) *25*, 52 (1901).

[6] Annalen, *291*, 9.

Haller und Guyot drücken sich noch viel bestimmter über diese Tautomerie aus: »Le tautomérisme du chlorure de l'acide benzoylbenzoïque se trouve donc nettement établi puisque, d'une part, traité par le benzène, il donne de la diphenylphtalide, et que d'autre part, traité par l'ammoniaque il donne un amide transformable en *o*-amidobenzophenone par l'hypobromite de soude.«

Um diese Tautomerie zu erweisen, stellten Haller und Guyot auf fünf verschiedene Arten den Methylester der Säure dar,[1] konnten aber stets nur einen und denselben Ester erhalten.

Immerhin drängten sie ihre Resultate — speziell die Bildungsweise des Esters aus dem Silbersalz und Jodmethyl — dazu, ihre ursprüngliche Ansicht zu verlassen und dem Ester die Ketonsäureformel zu vindizieren.

Graebe[2] vertritt in seiner letzten, diesen Gegenstand behandelnden Arbeit dieselbe Ansicht. Beim Esterifizieren der 3, 6-Dichlor- und Tetrachlorbenzoylbenzoesäure erhielt er mit Salzsäure oder Schwefelsäure in der Kälte (und ebenso aus dem Silbersalz mit Jodalkyl) fast quantitativ einheitliche Methyl- und Äthylester.

Diese Ausnahmen von der V. Meyer'schen Regel wurden durch die Gleichungen:

$$C_6Cl_4\left\langle\begin{matrix} C(OH).C_6H_5 \\ \rangle O \\ CO \end{matrix}\right. + C_2H_5OH = C_6Cl_4\left\langle\begin{matrix} C(OH)_2.C_6H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right.$$

$$= C_6Cl_4\left\langle\begin{matrix} CO.C_6H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right. + H_2O$$

interpretiert.

Die Ester der Benzyolbenzoesäuren sind danach Ketonsäurederivate, während das gemischte Anhydrid der Benzoylbenzoesäure und Essigsäure wegen der von Pechmann beobachteten quantitativen Überführbarkeit in Diphenylphtalid als Derivat der tautomeren Formel angesprochen wird.

---

1 Compt. rend., *130*, 1213 (1900); Bull. (3), *25*, 54 (1901).

2 Berl. Ber., *33*, 2026 (1900).

Die Frage nach der Konstitution der aromatischen γ-Ketonsäuren ist in ein neues Stadium getreten, seit es mir sowie Goldschmiedt und Lipschitz gelungen ist, isomere Ester derselben darzustellen.

Es ist mit dem Nachweis, daß diese Derivate außerordentlich stabil sind, vor allem die Meinung von Haller und Guyot widerlegt worden, daß Alkylderivate der Oxylaktonform entweder überhaupt nicht existenzfähig oder doch sehr labil sein müßten.

Dagegen konnte bisher nicht entschieden werden, welche Konstitution die einzelnen Reihen von Estern besitzen, noch hatte sich ein Anhaltspunkt dafür ergeben, welche Formel den freien Säuren respektive ihren Lösungen zuzuteilen sei.

Die vorliegende Untersuchung dürfte geeignet sein, einiges zur Klärung dieser Fragen beizutragen. Insbesondere lassen sich die folgenden Thesen aufstellen:

1. Aus der Überführbarkeit des (mittels Phosphorpentachlorid dargestellten) Benzoylbenzoesäurechlorids in Phtalophenon läßt sich nicht auf die Oxylaktonformel der ersteren schließen.

2. Ebensowenig ist die Überführbarkeit dieses Chlorids mittels Ammoniak in das normale Säureamid ein Argument dafür, daß ersterem die Ketonsäureformel zukomme.

3. Man ist aber auch nicht berechtigt, zur Erklärung dieser anscheinend einander widersprechenden Beobachtungen eine Umlagerung des Säurechlorids je nach den Versuchsbedingungen anzunehmen.

4. Auch die Überführbarkeit des Säurechlorids in Anthrachinon ist nicht für die Konstitutionsbestimmung dieses Derivates verwertbar.

5. Die freien *o*-Ketonsäuren bilden weder in fester Form noch in Lösung tautomere Gemische, sondern besitzen eine einheitliche Formel, und zwar wahrscheinlich die Laktonformel.

6. Die niedriger schmelzenden Ester, welche keine oder nur geringe Schwefelsäurereaktion zeigen und aus den Silbersalzen erhältlich sind, besitzen dieselbe Konstitution wie die freien Säuren, also wahrscheinlich auch die ψ-Form.

Experimenteller Teil.

Am Schlusse meiner letzten Mitteilung habe ich die Hoffnung ausgesprochen, die beiden isomeren Chloride der Benzoylbenzoesäure in reiner Form vergleichen zu können.

Es hat sich denn auch die Reindarstellung des Chlorids mittels Thionylchlorid ganz leicht ausführen lassen, wenn absolut reine, kristallwasserfreie Säure und ganz reines, farbloses Thionylchlorid verwendet wurde.

Die Reaktion wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen und das überschüssige Thionylchlorid durch einen auf 50° erwärmten, getrockneten Luftstrom im Vakuum entfernt.

So wurde das Chlorid als vollkommen farbloser Sirup erhalten, der weder durch andauerndes Abkühlen im Chlorcalciumkältegemisch, noch durch Impfen mit einem nach Haller und Guyot dargestellten Präparate des zweiten, bei 68 bis 71° schmelzenden, isomeren Chlorids zum Erstarren gebracht werden konnte.

Die Analyse, welche infolge der großen Empfindlichkeit des Chlorids gegen Luftfeuchtigkeit nicht absolut genau sein kann, ergab für den Chlorgehalt (in Präparaten von verschiedener Darstellung):

14·0 und 13·6%.

Berechnet für $C_{14}H_9O_2Cl$: 14·5% Chlor.

Es wurde auch die Menge Methylester bestimmt, welche aus einem gewogenen Quantum Säurechlorid gebildet wird.

1·24 *g* Chlorid lieferte 1·18 *g* Methylester.
Berechnet .... 1·26 *g*.

Mit diesem reinen Benzoylbenzoesäurechlorid wurden die nachfolgend beschriebenen Versuche ausgeführt.

Kondensation des flüssigen Benzoylbenzoesäurechlorids mit Benzol.

Nach den bereits angeführten Versuchen von Haller und Guyot läßt sich das feste (mittels Phosphorpentachlorid

bereitete) Benzoylbenzoesäurechlorid unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid mit Benzol zu Phtalophenon

C_6H_5
C—C_6H_5
O
CO

kondensieren. Die Ausbeute betrug 75 %.

Es war somit die Möglichkeit vorhanden, daß aus dem isomeren flüssigen Chlorid bei gleicher Behandlung *o*-Dibenzoylbenzol

CO—C_6H_5
CO—C_6H_5

entstehen werde.

20 *g* Chlorid wurden mit 200 cm^3 trockenen, thiophenfreien Benzols versetzt und in die auf 50° erwärmte Lösung so rasch, als es die sofort eintretende lebhafte Reaktion gestattete, 20 *g* Aluminiumchlorid eingetragen. Die violettrot gefärbte Lösung wurde noch etwa eine halbe Stunde lang bis zum nahezu vollständigen Aufhören der Salzsäureentwicklung am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten und zweistündigem Stehen wurde in Wasser gegossen und konzentrierte Salzsäure zugesetzt.

Die nunmehr schwach gelb gefärbte Benzolschicht wurde von der farblosen wässerigen Aluminiumchloridlösung abgehoben, mit Sodalösung geschüttelt — wobei nichts Organisches extrahiert wurde — und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols verblieb ein schwach gelb gefärbter, geruchloser Sirup, der beim Anrühren mit etwas Äther und Methylalkohol rasch kristallisierte.

Die vollkommen erstarrte Masse wurde in heißem Methylalkohol gelöst und durch vorsichtigen Wasserzusatz farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 114/5° gefällt. Ausbeute 23·2 *g*, berechnet 23·4 *g* an reiner Substanz, welche sich nach allen Eigenschaften als Phtalophenon erwies.

Das vorliegende Verfahren ist somit jedenfalls das beste und vorteilhafteste zur Darstellung des Diphenylphtalids.

Da also auch aus dem flüssigen Benzoylbenzoesäurechlorid ausschließlich Phtalophenon entsteht, läßt sich der Schluß von Haller und Guyot, daß dem festen Chlorid die Phtalidformel zuerteilt werden müsse, nicht mehr aufrecht erhalten.

Einwirkung von Ammoniak auf das flüssige Säurechlorid.

Trägt man das flüssige *o*-Benzoylbenzoesäurechlorid in auf 0° gehaltenes, konzentriertes wässeriges Ammoniak ein, so erhält man sofort eine Ausscheidung von Benzoylbenzoesäureamid, dem indes reichliche Mengen an Ammonsalz beigemengt sind. Mit dem festen Chlorid verläuft der Versuch in gleicher Weise, nur wurde hiebei noch ein Nebenprodukt (Nitril?) isoliert, dessen Untersuchung noch aussteht.

Wesentlich glatter erfolgt die Bildung des Säureamids, wenn man von den Estern ausgeht, und zwar liefern beide Isomere mit nahezu quantitativer Ausbeute das Amid, wenn man sie längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit konzentriertem wässerigen Ammoniak in Berührung läßt.

Aus diesen Versuchen folgt, daß auch die Bildung des Säureamids nicht als Mittel zur Konstitutionsbestimmung herangezogen werden kann.

Einwirkung höherer Temperatur auf das flüssige Benzoylbenzoesäurechlorid.

Beim Erhitzen bis auf ungefähr 130° bleibt das Säurechlorid unverändert, was daraus zu entnehmen ist, daß es alsdann noch klar löslich ist und mit Alkohol den hochschmelzenden Ester gibt.

Wird die Temperatur gesteigert, so beginnt lebhafte Salzsäureentwicklung und bei 330 bis 350° (unkorr.) destilliert ein gelb gefärbtes Öl, das rasch vollkommen erstarrt und durch Schmelzpunkt des umkristallisierten Produktes, Sublimierbarkeit und Anthranolreaktion als reines Anthrachinon erkannt wurde.

Ein Parallelversuch mit festem Säurechlorid zeigte, daß beide Isomere sich im wesentlichen in gleicher Weise beim Erhitzen verhalten.

Sonach liefert uns auch die Überführbarkeit der Säurechloride in Anthrachinon keinen Anhaltspunkt für die Ermittelung ihrer Formeln.

Weitere Versuche, die Konstitution der isomeren Benzoylbenzoesäureester aufzuklären.

1. Versuch der Synthese eines der isomeren Ester.

Wenn es gelänge, von der Benzylbenzoesäure — deren Formel eindeutig ist — ausgehend, durch Oxydation des Esters nach dem Schema:

$$C_6H_4\begin{cases}-CH_2-C_6H_5\\ COOCH_3\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}-CO-C_6H_5\\ COOCH_3\end{cases}$$

zu einem Ketonsäureester zu gelangen, so müßte derselbe mit einem der beiden Benzoylbenzoesäureester identisch sein und dadurch wäre die Konstitution der letzteren aufgeklärt.

Zur Darstellung der Benzylbenzoesäure wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Ullmann[1] folgendermaßen verfahren:

20 *g* *o*-Benzoylbenzoesäure wurden mit 40 *g* granuliertem Zink und 250 *g* 75prozentiger Essigsäure 4 Stunden lang gekocht, vom unangegriffenen Zink abgegossen und die heiße Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt, bis die entstandene Benzhydrylbenzoesäure auszukristallisieren begann. Nach dem Erkalten wurde filtriert und aus dem Filtrate der Rest des Laktons, auch nahezu rein, gefällt. Das mit Sodalösung gewaschene Produkt wurde in Partien von 10 *g* mit 30 cm^3 Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1·6 und 1 *g* rotem Phosphor im Kohlensäurestrom 3 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und

---

[1] Annalen, *291*, 23 (1896).

filtriert. Der Filterrückstand wurde mit Sodalösung ausgekocht, filtriert und die entstandene bereits nahezu reine Benzylbenzoesäure durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Durch Umkristallisieren aus schwach verdünntem Methylalkohol wird die Säure ganz rein in Form langer Nadeln erhalten, die beim Reiben stark elektrisch werden.

Die Säure wurde mit Ammoniak neutralisiert und in das Silbersalz verwandelt, das aus sehr viel kochendem Wasser in Form schöner verästelter Nadeln kristallisiert.

Durch Erwärmen mit Jodmethyl wurde daraus der Methylester als farblose, schwach, aber angenehm riechende Flüssigkeit erhalten; derselbe Körper entstand auch aus dem mittels Thionylchlorid dargestellten Säurechlorid und Methylalkohol.

0·421 *g* lieferten 0·437 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	13·7	13·7

10 *g* des Esters wurden mit der berechneten Menge chromsauren Natrons und 200 *g* Essigsäure erst eine Stunde lang ganz schwach und dann noch bis zur Vollendung der Reduktion der Chromsäure auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt.

Als Oxydationsprodukt wurde neben 3 *g* mit Wasserdampf flüchtigem, unverändertem Ester ausschließlich das von Ullmann[1] beschriebene, bei der direkten Reduktion von Benzoylbenzoesäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehende Dilakton

$$\begin{array}{ccc} C_6H_4\left\langle\begin{array}{c} C(C_6H_5)- \\ CO \end{array}\right\rangle O & & O\left\langle\begin{array}{c} -C(C_6H_5) \\ CO \end{array}\right\rangle C_6H_4 \end{array}$$

erhalten. Kleine Kriställchen (aus Xylol) vom Schmelzpunkt 265° in der geschlossenen Kapillare.

[1] Annalen, *291*, 19 (1896).

2. Reduktion des Benzoylbenzoesäureesters.

Der nachfolgende Versuch wurde mit beiden isomeren Estern mit gleichem Resultat vorgenommen.

5 *g* Ester wurden mit 10 *g* Zink und 100 *g* 90prozentiger Essigsäure gekocht.

Nach einer Stunde waren die Ester noch nahezu unverändert. Nach weiteren 8 Stunden waren sie unter Verseifung zu fast reinem Benzhydrylbenzoesäurelakton

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH-C_6H_5\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O$$

reduziert worden und daneben bloß noch geringe Mengen eines hochschmelzenden methoxylfreien Körpers entstanden.

3. Einwirkung von Phenylhydrazin auf die isomeren Ester.

Während, wie ich gezeigt habe, eine alkoholische Phenylhydrazinlösung bei zweistündigem Kochen auf dem Wasserbade die Ester nicht alteriert, werden dieselben von der unverdünnten Base bei höherer Temperatur vollständig unter Bildung von Benzoylbenzoesäurephenylhydrazon

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C-C_6H_5\\ \| \\ N \\ | \\ N-C_6H_5 \\ | \\ CO\end{matrix}\right.$$

verseift.

Mit dem höher schmelzenden Ester gelingt die Operation schon beim Erhitzen der beiden Substanzen auf 100°; der andere Ester, welcher schwerer reagiert, wird indes beim Siedepunkt des Phenylhydrazins ebenfalls vollständig umgewandelt.

Das so erhaltene Hydrazon — hübsche gelbe Nädelchen aus siedendem Methylalkohol — erwies sich in allen Stücken identisch mit einem nach Roser[1] aus Benzoylbenzoesäure dargestellten Präparat. Nur ist der Schmelzpunkt wesentlich niedriger, als ihn Roser angibt, 162 bis 163° statt 180 bis 182°. Die Angabe in Roser's Arbeit beruht jedenfalls auf einem Druckfehler.

Isomere Ester aus substituierten Benzoylbenzoesäuren.

Um nachzuweisen, daß die Existenzfähigkeit beider Esterformen nicht auf die Benzoylbenzoesäure beschränkt ist, wurden noch die *p*-Oxybenzoylbenzoesäure, die *p*-Toluylbenzoesäure und die Tetrachlorbenzoylbenzoesäure untersucht.

Alle drei Säuren lieferten je zwei stabile Methylester.

Ester der *p*-Toluyl-*o*-benzoesäure.

Ein Methylester der *p*-Toluyl-*o*-benzoesäure ist bereits von Friedel und Crafts und später von Limpricht dargestellt worden. Erstere geben den Schmelzpunkt 54°, letzterer 66° an. Mein sorgfältig gereinigtes Präparat (aus der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure sowie aus dem Kalisalz mittels Dimethylsulfat erhalten) schmolz bei 61°.

Es ist übrigens dieser Schmelzpunkt — und dies ist eine fast allgemeine Eigenschaft der Schmelzpunkte der Ester von Aldehyd- und Ketonsäuren der aromatischen Reihe — nicht ganz scharf. Bereits mehrere Grade unter dem Schmelzpunkt beginnt die Substanz zu erweichen und durchscheinend zu werden.

Durch konzentrierte Schwefelsäure wird der Ester nur minimal gelb gefärbt.

Der isomere Methylester wurde aus dem mittels Thionylchlorid dargestellten flüssigen Chlorid erhalten.

Er schmilzt bei 71 bis 72° und ist dem anderen Ester sehr ähnlich, nur in den Lösungsmitteln etwas schwerer löslich. Er kristallisiert sehr hübsch aus 90prozentigem Methylalkohol. Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt intensive Gelbfärbung.

---

[1] Berl. Ber. *18*, 805 (1885).

0·325 *g* gaben 0·295 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	12·2	12·0

Eine Mischung aus ungefähr gleichen Mengen der beiden Ester schmilzt bei 48 bis 49°.

Ester der *p*-Oxybenzoylbenzoesäure.

Die beiden isomeren Methylester besitzen bemerkenswerterweise nahezu den gleichen Schmelzpunkt; wie in vielen Fällen, liefert indes auch hier die Bestimmung des Mischungsschmelzpunktes den Beweis für die Verschiedenheit der zwei Substanzen.

Der Fall, daß zwei isomere Ester nahezu den gleichen Schmelzpunkt besitzen, ist übrigens nicht alleinstehend, da nach Wegscheider[1] auch die Schmelzpunkte der Methylnoropiansäureäthylester nur um 1 bis 2° differieren.

Der eine Ester wurde aus der Säure durch Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure erhalten. Er fällt, falls nicht ganz reine Säure zu seiner Darstellung genommen wurde, zuerst harzig und schwach rötlich oder gelblich gefärbt aus, kann aber leicht durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt werden. Schmelzpunkt 134°.

0·332 *g* gaben 0·313 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	12·84	12·45

Der isomere Ester, mittels Thionylchlorid erhalten, kristallisiert nur dann leicht — dann aber in sehr schönen Kristallen (aus Methylalkohol oder Essigsäure) — wenn die benutzte Oxybenzoylbenzoesäure vollkommen rein und farblos war. Er schmilzt bei 134 bis 135°.

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 792 (1903).

0·301 *g* gaben 0·285 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	12·84	12·5

Ein Gemisch ungefähr gleicher Mengen beider Ester schmilzt bei 112 bis 114°.

Die Ester unterscheiden sich auch durch die Verschiedenheit der Färbung, mit der sie sich in konzentrierter Schwefelsäure lösen. Der erst beschriebene Ester färbt die Flüssigkeit schwach zitronengelb, der andere intensiv orangegelb.

Isomere Ester der Tetrachlorbenzoylbenzoesäure.

Darstellung der Säure.

Einfacher als nach Kircher[1] läßt sich diese Substanz folgendermaßen bereiten:

Käufliche Tetrachlorphtalsäure wird durch Destillation in das Anhydrid verwandelt. Letzteres feingerieben in Benzol aufzuschwemmen, wie es Kircher vorschreibt, ist unbequem, da das Anhydrid beim Pulverisieren und Reiben stark elektrisch wird. Man schlägt vielmehr bloß die Schmelze in kleine Stücke und erhitzt unter Rückfluß mit der zehnfachen Menge Benzol. Letzteres muß trocken und thiophenfrei sein. Sobald klare Lösung eingetreten ist, läßt man auf etwa 40° abkühlen, setzt für je 50 *g* Anhydrid 75 *g* Aluminiumchlorid auf einmal hinzu und erhitzt vorsichtig, bis lebhafte Salzsäureentwicklung beginnt.

Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, kocht man noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade und läßt unter häufigem Umschütteln — um die ausgeschiedene Aluminiumchloriddoppelverbindung in feinverteilter Form zu erhalten — erkalten.

Hierauf wird filtriert und die vom Benzol getrennte Masse in einer Porzellanschale mit konzentrierter Salzsäure übergossen, dann mit Wasser verdünnt und die gelbliche bröckelige Masse abgesaugt. Nach gründlichem Waschen, erst mit ver-

---

[1] Ann. *238*, 338 (1887).

dünnter Salzsäure und hierauf mit Wasser, wird mit verdünnter Kalilauge gekocht, siedend heiß von geringen Mengen ungelöst bleibenden Harzes abfiltriert und erkalten gelassen. Die farblose Lösung scheidet dabei reichliche Mengen an tetrachlorbenzoylbenzoesaurem Kali in schönen Kristallflittern aus. Weitere Mengen liefert das konzentrierte Filtrat. Aus dem mit etwas Wasser gewaschenen Salze erhält man beim Verreiben mit verdünnter Salzsäure die freie Säure sofort rein und kristallinisch. Auch durch Ansäuern des letzten Filtrates wird noch ein wenig Säure erhalten, die durch einmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol auf den richtigen Schmelzpunkt (201°) gebracht werden kann.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Einwirkung von Dimethylsulfat.

Wird das Kalisalz der Säure in Wasser suspendiert und mit Dimethylsulfat andauernd geschüttelt und die trübe Flüssigkeit nach dem Verschwinden der Tropfen des Alkylierungsmittels mit Chloroform extrahiert, so hinterläßt letzteres nach dem Abdampfen in ziemlich guter Ausbeute den von Kircher zuerst beschriebenen, bei 92° schmelzenden Ester, der durch Umkristallisieren aus 90prozentigem Methylalkohol in prachtvollen Nadeln erhalten werden kann.

Darstellung des Tetrachlorbenzoylbenzoesäurechlorids.

Kircher[1] hat beim fünfstündigen Erhitzen der Säure mit Phosphorpentachlorid im Einschmelzrohre auf 140 bis 150° ein Chlorid erhalten, das nach der Reinigung schwach gelb gefärbte glänzende Nädelchen bildete, die bei 183° schmolzen.

In seiner Dissertation schreibt er über dasselbe: »Gegen Alkohol ist dieses Chlorid sehr beständig, verwandelt sich aber bei der Behandlung mit Natriumalkoholat nicht in den entsprechenden Äther, sondern in die Säure. Ebenso beständig ist es gegen Wasser und kohlensaure Alkalien.« Die in Liebig's Annalen reproduzierte Arbeit[2] enthält diese Angaben nicht.

[1] Dissertation, München, 1885, p. 39 bis 40.

[2] Annalen, *238*, 342 (1887).

Dasselbe Chlorid wird mit quantitativer Ausbeute mittels Thionylchlorid erhalten, welches die Tetrachlorbenzoylbenzoesäure übrigens merklich langsamer angreift als die nicht substituierte Stammsubstanz.

Das bereits farblose, gut kristallisierte Rohprodukt schmilzt bei 175 bis 177°; nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin bleibt der Schmelzpunkt bei 179 bis 180° konstant.

Diese Substanz ist nun tatsächlich von einer außerordentlichen Beständigkeit. Aus seiner Lösung in Chloroform oder Benzol wird das Chlorid durch Alkoholzusatz unverändert gefällt.

Isomerer Tetrachlorbenzoylbenzoesäureester.

Kocht man indessen die Substanz andauernd mit einem großen Überschusse an Methylalkohol, so geht sie — anfangs unverändert — in Lösung und wird nach einigen Stunden vollständig umgesetzt. Das gleiche Resultat wird bei Anwendung von methylalkoholischer Natriummethylatlösung erhalten.

Aber das Umwandlungsprodukt ist nicht, wie Kircher in seiner Dissertation angibt, die freie Säure, sondern der isomere Ester. Derselbe besitzt einen ziemlich hohen Schmelzpunkt — 154° — und dieser Umstand mag Kircher veranlaßt haben, die Substanz ohne nähere Prüfung für unreine Säure zu halten.

Der Ester läßt sich aus einer Mischung von Chloroform und Methylalkohol in hübschen Kriställchen erhalten. Beim Eindampfen der rein methylalkoholischen Lösung erstarrt er meist zu einem farblosen Glase.

0·395 *g* der bei 100° ohne Gewichtsverlust getrockneten Substanz lieferten 0·204 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	8·25	8·15

Dieses Chlorid ist, welche der beiden möglichen Formeln

Cl, Cl, Cl, Cl — COC_6H_5 — COCl   oder   Cl, Cl, Cl, Cl — $C(Cl)(C_6H_5)$ — O — CO

ihm auch zukommt, infolge beiderseitiger Orthosubstitution »sterisch behindert«. Dementsprechend ist dasselbe auch außerordentlich resistent gegen Alkohol, Wasser und Alkalien, wie das schon weiter oben dargelegt wurde.

Es entspricht darin den Beobachtungen von Sudborough[1] an substituierten Benzoylchloriden: 2-6- und 2-4-6-Tribrombenzoylchlorid setzen sich nur bei andauerndem Kochen mit Methylalkohol um und ebenso verhält sich das 2-4-6-Trinitrobenzoylchlorid, während das 2-3-4-6-Tetrabrombenzoylchlorid überhaupt nicht in den Ester verwandelt werden kann.

Ähnliche Beständigkeit zeigt nach Lütjens[2] das Tetrajodterephtalsäurechlorid.

Alle derartigen Säurechloride sind noch ferner dadurch ausgezeichnet, daß sie, auch beim Erwärmen mit Wasser, vollkommen geruchlos sind, im Gegensatze zu ihren sterisch nicht behinderten Isomeren.

Auch hierin ist das Verhalten des Tetrachlorbenzoylbenzoesäurechlorids ein analoges: während alle andern untersuchten Chloride von Ketokarbonsäuren den intensiven »Chloridgeruch« zeigen, ist es vollkommen geruchlos.

In meiner vorhergehenden Arbeit über Esterifizierungen mittels Schwefelsäure habe ich einen andern Fall von sterischer Behinderung des Geruches einer Substanz beschrieben.

Bekanntlich beruht die von v. Pechmann aufgefundene Alkylierungsmethode mittels Diazomethan auf einer momentan und schon bei niedriger Temperatur quantitativ verlaufenden Addition von CH_2N_2 an die Säure, welcher unmittelbar Abspaltung von N_2 und Esterbildung folgt.

Diese Reaktion tritt bei allen bisher untersuchten Säuren ein, auch bei solchen, welche infolge von sterischen Behinderungen mittels Mineralsäuren und Alkohol nicht esterifizierbar sind.

---

[1] Soc. *67*, 587 (1896).

[2] Berl. Ber. *29*, 2823 (1896).

Wir sind somit berechtigt anzunehmen, daß bei dieser Reaktion keinerlei Umlagerungen eintreten.

Bildet sonach eine Ketonsäure in fester Form beziehungsweise in Lösung ein tautomeres Gemisch, so wird (den ganz unwahrscheinlichen Fall, daß die Esterifizierungsgeschwindigkeit der einen Form über alle Maßen größer wäre, als die der anderen — was hier sicher nicht in Frage kommt — ausgenommen) bei der Alkylierung mit Diazomethan ein Gemisch der isomeren Ester entstehen. Ist dagegen die Säure einheitlich konstituiert, so wird derjenige Ester entstehen, welcher der Säure analog gebaut ist.

Kennt man also die Konstitution des Esters, so ist damit auch die Konstitution der Säure gegeben und umgekehrt.

Es wurde nun die

Einwirkung von Diazomethan auf die *o*-Ketonsäuren

studiert.

In allen drei untersuchten Fällen (Benzoyl-, Toluyl- und Tetrachlorbenzoylbenzoesäure wurde immer nur ein einheitlicher Ester in quantitativer Ausbeute erhalten, und zwar stets der niedriger schmelzende, also derjenige, welcher auch aus dem Silbersalze entsteht.

Es wurde stets so vorgegangen, daß die in trockenem Äther gelöste oder suspendierte Säure mit einer auf 0° gehaltenen ätherischen Diazomethanlösung übergossen oder auch in letztere eingetragen wurde, bis kein Aufbrausen mehr erfolgte und die Flüssigkeit gelb gefärbt blieb. Der nunmehr vorhandene geringe Überschuß an Diazomethan wurde durch Zusatz einer Spur sauren Kaliumsulfats entfernt und nunmehr die farblose Lösung mit verdünnter Sodalösung geschüttelt.

Unveränderte Säure war in keinem Fall mehr vorhanden.

Die getrocknete Ätherlösung hinterließ nunmehr jedesmal den betreffenden Ester sofort vollkommen rein und gut kristallisierend.

Es wurde immer versucht, durch fraktionierte Kristallisation aus 95prozentigem Methylalkohol, worin die höher schmelzenden Ester schwerer löslich sind, Spuren von solchen aufzufinden, aber stets ohne Erfolg.

Daß die Ketonsäuren auch in nicht (wie Äther) indifferenten Lösungen dieselbe Konstitution besitzen, geht daraus hervor, daß die Versuche mit gleichem Resultate mit alkoholischen Lösungen vorgenommen wurden.

Die aromatischen *o*-Ketonsäuren besitzen sonach auch in Lösungen eine bestimmte Konstitution und bilden nicht tautomere Gemische. Welches nun die Formel der Säure ist, läßt sich vorläufig noch nicht mit Bestimmtheit angeben, doch sei hervorgehoben, daß durch die vorliegende Untersuchung alle Einwände zurückgewiesen werden konnten, die gegen die Bredt'sche Oxylaktonformel geltend gemacht worden waren. Für dieselbe sprechen aber viele Umstände, z. B. die Existenz von Acetylverbindungen. Es ist also recht wahrscheinlich, daß diese Anschauung die richtige ist; dann sind auch die aus den Silbersalzen entstehenden Ester als ψ-Ester aufzufassen.

In der folgenden Tabelle sind die bis jetzt dargestellten isomeren Ester, einschließlich der von Goldschmiedt und Lipschitz[1] beschriebenen Derivate der *o*-Fluorenoylbenzoe-

Name der Säure	Konstitution des Methylesters	Schmelzpunkt des Esters	Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure
o-Benzoylbenzoesäure	*n* ψ	80—81° 52°	gelb farblos
p-Toluyl-*o*-benzoesäure	*n* ψ	71—72° 61°	intensiv gelb schwach gelblich
p-Oxybenzoyl-*o*-benzoesäure	*n* ψ	134—135° 134°	orange schwach zitronengelb
Tetrachlor-*o*-benzoylbenzoesäure	*n* ψ	154° 92°	anfangs farblos, dann schwach zitronengelb
o-Fluorenoylbenzoesäure	*n* ψ	200—202° 126—128°	violettrot gelb, dann rot

[1] Berl. Ber., *36*, 4034 (1903).

säure zusammengestellt. Die in der Tabelle gewählte Bezeichnungsweise als *n*- und *ψ*-Ester ist natürlich vorläufig bis zu einem gewissen Grade willkürlich.

Wie man sieht, schmelzen die »normalen« Ester durchgängig höher als die Pseudoester. Von konzentrierter Schwefelsäure werden sie leichter verseift, als ihre Isomeren, sie zeigen daher schon in der Kälte und sofort diejenige Färbung, welche die freie Säure auf Schwefelsäurezusatz hervorbringt. Beim Erhitzen oder langem Stehen werden auch die isomeren Ester gleich gefärbt.

Die scheinbare Ausnahme, welche der *n*-Ester der Tetrachlorbenzoylbenzoesäure zeigt, ist in plausibelster Weise durch die infolge der sterischen Verhältnisse vorhandene größere Stabilität dieses Derivates zu erklären.

Über αα'-substituierte Pyridincarbonsäuren

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Wie ich an zahlreichen Beispielen nachweisen konnte,[1] werden die Pyridincarbonsäuren glatt in ihre Betaïne verwandelt, wenn man sie in schwach sodaalkalischer Lösung mit Jodmethyl digeriert.

αα'-substituierte Säuren werden indes bei dieser Behandlungsweise durchaus nicht angegriffen.

In dieser Richtung wurden Chelidamsäure, Dipikolinsäure, Lutidindicarbonsäure und Collidindicarbonsäure untersucht.

Da alle diese Substanzen beiderseits durch Carboxyl substituiert sind, war es noch notwendig zu zeigen, daß auch andere Atomgruppen im stande sind, im gleichen Sinne hindernd auf die Additionsfähigkeit des Stickstoffs zu wirken.

Als geeignete Substanzen wurden zwei relativ leicht zugängliche Säuren, die α-Methylpikolinsäure

H_3C — COOH
N

und die Chinaldinsäure

—COOH
N

gewählt.

---

[1] Berl. Ber., *36*, 616 (1903); Monatshefte für Chemie, *24*, 199 (1903).

Beide Körper erwiesen sich in wässerigalkalischer Lösung resistent gegen die Einwirkung von Jodmethyl.

Nimmt man noch hinzu, daß wie Decker[1] vor kurzem gezeigt hat auch die Akridylbenżoesäure

N

—COOH

bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das (trockene) Kalisalz an Stelle des erwarteten Betaïns den Ester gibt, so ist der oben angeführte Satz als allgemein gültig anzusehen.

Anschließend an die Untersuchung der Chinaldinsäure wurde noch deren Verwandlung in das Säurechlorid, den Methylester, das Amid und Nitril durchgeführt und dadurch noch eine Lücke in einer meiner früheren Arbeiten[2] ausgefüllt.

Verhalten der α-Methylpikolinsäure.

Reine, aus Benzol wiederholt umkristallisierte Methylpikolinsäure vom Schmelzpunkte 127 bis 128° wurde in zehnprozentiger Sodalösung 30 Stunden lang mit Jodmethyl auf den Siedepunkt des letzteren erwärmt.

Nunmehr wurde zweimal mit Wasser und etwas Salzsäure zur Trockne gedampft und ein Teil des Rückstandes auf Methoxyl- beziehungsweise Methylimidgehalt geprüft. Es wurde absolut keine Jodmethylabspaltung konstatiert.

Durch Auskochen des andern Teiles des Rückstandes mit Alkohol wurde ein Kalisalz gewonnen, welches durch Fällen mit Silbernitratlösung in das Silbersalz verwandelt und mittels Schwefelwasserstoff in die freie Säure umgesetzt wurde.

Letztere erwies sich als unveränderte Methylpikolinsäure.

---

[1] Berl. Ber., *37*, 1002 (1904).

[2] Monatshefte für Chemie, *23*, 897 (1902).

Verhalten der Chinaldinsäure gegen Jodmethyl.

Darstellung der Chinaldinsäure. Da für die Darstellung dieser kostbaren Säure keine detaillierte Vorschrift existiert, wurde auf Grund der kurzen Angaben von Königs [1] folgendermaßen gearbeitet.

Je 20 *g* Chinaldin wurden mit 40 *g* 40prozentiger Formalinlösung 24 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, dann wiederholt mit Wasser zur Trockne gedampft und der Rückstand wieder 40 Stunden lang mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·3 am Rückflußkühler gekocht.

Nunmehr wurde mit verdünntem Ammoniak neutralisiert, zum Kochen erhitzt und wieder abkühlen gelassen. Das Filtrat von etwas ausgeschiedenem Harze wurde mit Bleiacetatlösung gefällt, der gelbe voluminöse Niederschlag solange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat nahezu farblos war und hierauf in siedendem Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoffwasser zerlegt.

Das gelb gefärbte Filtrat wurde energisch mit Tierkohle behandelt und nachdem es vollständig entfärbt war zur Trockne gedampft. Aus dem Rückstande ließ sich durch Auskochen mit Benzol die Chinaldinsäure in nahezu reiner Form gewinnen.

Aus Wasser, in welchem sie leicht löslich ist, erhält man sie dann sofort vollkommen rein. Die Ausbeute ist sehr mäßig.

Mit Sodalösung und Jodmethyl behandelt, ebenso wie weiter oben für die Methylpikolinsäure angegeben wurde, lieferte sie kein am Stickstoff alkyliertes Produkt. Indessen konnte auch von der zu dem Versuche verwendeten Chinaldinsäure (2 *g*) nur mehr ein geringer Teil (0·24 *g*) wieder gewonnen werden. Offenbar ist die Hauptmenge der Säure durch das lange Kochen zerstört worden. Es ist ja die Chinaldinsäure, wie dies schon Weidel und Strache [2] hervorgehoben haben, namentlich in nicht völlig reinem Zustande leicht veränderlich.

---

[1] Berl. Ber. *32*, 229 (1899).

[2] Monatshefte für Chemie, *7*, 304 (1886).

Derivate der Chinaldinsäure.

Zur Vervollständigung meiner Mitteilung über Nitrile der Pyridinreihe seien noch einige neu dargestellte Derivate der Chinaldinsäure beschrieben.

Chinaldinsäuremethylester.

Chinaldinsäure geht beim Kochen mit Thionylchlorid ziemlich langsam in Lösung. Das entstehende, schön kristallisierende Chlorid (Schmelzpunkt 175 bis 177° unter Zersetzung) wurde nicht näher untersucht, sondern direkt mit Methylalkohol übergossen. Durch Zusatz von Wasser wurde eine geringe Menge Verunreinigungen gefällt und das gelbliche Filtrat mit Tierkohle entfärbt. Beim Konzentrieren schied sich der Ester anfangs ölig ab. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert er in matten Nädelchen vom Schmelzpunkt 78°.

0·326 *g* gaben 0·405 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O........	16·6	16·4

Chinaldinsäureamid.

Dasselbe kann durch Übergießen des Chlorids mit konzentriertem wässerigen Ammoniak oder besser durch zwölfstündiges Stehenlassen des in wenig Alkohol gelösten Esters mit wässerigem Ammoniak und Konzentrieren der Lösung gewonnen werden. Es bildet feine, silberglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 123°. Sein Dampf besitzt einen angenehmen Geruch. Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge wird es leicht verseift.

Das Goldsalz, in üblicher Weise dargestellt und aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert, bildet hübsche Nädelchen vom Schmelzpunkt 210°.

Chinaldinsäurenitril.

Das Nitril der Chinaldinsäure wird in guter Ausbeute (0·4 *g* aus 0·7 *g* Amid) durch Kochen des Säureamids mit

Thionylchlorid erhalten. Es wurde aus Chloroform in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 89° erhalten. Es ist außerordentlich leicht flüchtig und besitzt angenehmen Geruch.

Zur Analyse wurden 0·180 *g* mit konzentrierter Salzsäure 3 Stunden lang auf 120° im Einschlußrohre erhitzt. Dabei war vollständige Verseifung eingetreten, da sich nach dem Übersättigen des rotgelb gefärbten Röhreninhaltes mit Lauge die Gesamtmenge des Ammoniaks überdestillieren ließ.

0·180 *g* lieferten ein Destillat, zu dessen Neutralisation 11·9 cm^3 $^1/_{10}$ normaler Salzsäure verbraucht wurden.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
NH_3	11·66	11·22

Das α-Cyanchinolin ist also weit leichter verseifbar, als das γ-Cyanchinolin, wie dies auch vorauszusehen war.[1]

Das Goldsalz des Nitrils[2] bildet ziemlich schwerlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 158° unter Zersetzung. Es besitzt normale Zusammensetzung.

0·318 *g* hinterließen beim Glühen 0·128 *g* Gold.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Au	39·9	40·3

[1] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *23*, 905 (1902).

[2] Das Goldsalz der Chinaldinsäure schmilzt bei 147° unter Zersetzung.

Über das Schmelzen dissoziierender Stoffe und deren Dissoziationsgrad in der Schmelze

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 11 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Erster Teil.

I. Theoretische Einleitung.

Trägt man in einem Koordinatensystem als Abszissen die Molekülprozente eines wechselnden Gemenges zweier Stoffe A und B, als Ordinaten die Schmelztemperaturen dieser Gemenge auf, so werden, da Zusatz von Fremdstoffen die Schmelztemperatur reiner Stoffe herabsetzt, die Schmelztemperaturen der Gemenge sich in erster Annäherung durch zwei Gerade darstellen lassen, die von den Ordinaten der Schmelztemperaturen der reinen Stoffe A und B aus nach der Mitte hin abfallen werden. Der Schnittpunkt e dieser Geraden, in der vorstehenden Figur mit ae und be bezeichnet, stellt den sogenannten eutektischen Punkt dar, in welchem das Gemenge homogen erstarrt.

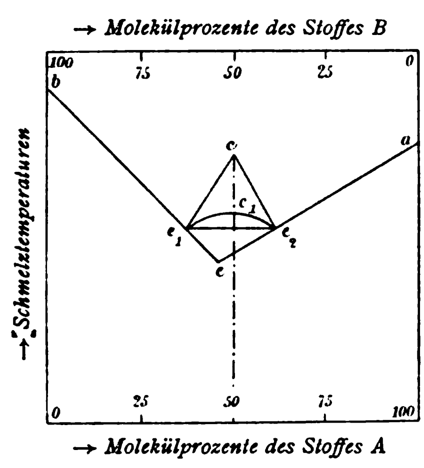


Fig. 1.

Die Richtung beider Geraden und damit die Lage des eutektischen Punktes kann in erster Annäherung nach einer von Van't Hoff gegebenen Formel berechnet werden.[1] Ersetzt man nämlich von 100 Molen des einen Stoffes A eine durch eine Molekel des Stoffes B, so geht der Schmelzpunkt von A bekanntlich um eine Größe abwärts, die durch die van't Hoff'sche Gleichung $\Delta = \frac{1}{100} \cdot \frac{2T^2}{\lambda}$ gegeben ist, worin T die absolute Schmelztemperatur und λ die molekulare Schmelzwärme des Stoffes A bedeutet.

In der gleichen Weise kann man natürlich die Schmelzpunktserniedrigung von B durch A berechnen, wenn man für T und λ die entsprechenden Werte von B einsetzt.

Das Bild eines auf solche Weise erhaltenen Zustandsdiagramms binärer Lösungsgleichgewichte ändert sich jedoch, wenn die beiden Stoffe zu einer chemischen Verbindung zusammentreten. Dies tritt bei den sogenannten »additionellen Verbindungen« und vornehmlich den »Hydraten« ein. Verbinden sich, den einfachsten Fall vorausgesetzt, nur je eine Molekel von den beiden Stoffen miteinander, so wird in unserem Schmelzdiagramm, einem Gemenge von der Zusammensetzung von 50 Molprozenten, ein eigener, ausgezeichneter Schmelzpunkt C zukommen. Es ist dieser Schmelzpunkt also der einer Verbindung, die durch Zusammentreten von 50 Molekülen des Stoffes A und 50 Molekülen des Stoffes B zu 50 Molekülen eines neuen Stoffes entstanden ist, die wir weiterhin mit $\widehat{AB}$ bezeichnen wollen.

Die Theorie würde nun verlangen, daß durch Zusatz der Komponenten A oder B, die ja als fremde Stoffe wirken müssen, der Schmelzpunkt der Verbindung $\widehat{AB}$ in gleicher Weise herabgesetzt würde, wie es eingangs für die reinen Stoffe A und B erörtert worden war.

Verschiedene Forscher hatten jedoch beobachtet, daß dies nicht der Fall ist. Das Maximum der Schmelzkurve wird nicht, wie in Fig. 1 dargestellt ist, durch $e_1 c e_2$, durch den scharfen Schnittpunkt zweier Geraden gegeben, sondern es erscheint

---

[1] Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., 1891, p. 1026 ff.

mehr oder weniger abgeflacht, so daß das Maximum der Schmelzkurve tiefer nach c_1 zu liegen kommt, etwa wie es $e_1 c_1 e_2$ andeutet.[1] Es bewirkt also Zusatz der einen Komponente A oder B zunächst nur eine minimale, in der Figur kaum ersichtliche Schmelzpunktserniedrigung, die erst bei größeren Zusätzen der als Fremdstoff wirkenden Komponente eine merkliche wird. Es läßt sich also die Schmelzpunktserniedrigung, die der Stoff $\widehat{AB}$ durch Zusatz der einen Komponente erfährt, nicht mehr durch die van't Hoff'sche Formel ausdrücken.

Den Grund dieser Tatsache finden genannte Autoren darin, daß der betreffende reine Stoff $\widehat{AB}$ in der Schmelze in seine Komponenten zerfallen ist. Es liegt in der Schmelze ein Gleichgewicht zwischen dem undissoziierten Stoff $\widehat{AB}$ und seinen Komponenten vor:

$$\widehat{AB} \rightleftarrows A \times B,$$

auf welches wir das Massenwirkungsgesetz anwenden können. Zusatz einer der Komponenten wirkt gleichgewichtsverschiebend und undissoziierte Verbindung bildet sich zurück, so daß nur ein Bruchteil des Zusatzes als schmelzpunktserniedrigender Fremdstoff wirken kann.

F. W. Küster wies gelegentlich der Besprechung der von ihm und mir untersuchten Hydrate der Salpetersäure auf der Naturforscherversammlung in Kassel auf den Zusammenhang zwischen dem Grade der Abflachung des Maximums der Schmelzkurve und dem Grade der Dissoziation der demselben entsprechenden Verbindung in der Schmelze hin.

In liebenswürdiger Weise überließ Herr Prof. F. W. Küster mir die weitere Bearbeitung des Themas, wofür ich ihm an dieser Stelle bestens danke.

Es ist leicht einzusehen, daß unter der Richtigkeit obiger Annahme mit steigender Dissoziation der Verbindung in der Schmelze sich das Maximum der Schmelzkurve immer mehr abflachen muß.

---

[1] Stortenbecker, Zeitschr. für phys. Chemie, *3*, 11 und *10*, 202; Roozeboom, l. c., 4, 31; Le Chatelier, l. c., 21, 557; Van't Hoff, Vorlesungen, 2. Aufl., 1901, I, p. 63.



Bei genügend starker Dissoziation ist schließlich der bislang allerdings noch nicht beobachtete Fall denkbar, daß der der Verbindung zukommende Teil der Schmelzkurve annähernd durch eine die beiden eutektischen Punkte e_1 und e_2 verbindende Gerade gegeben ist.

Ich stellte es mir nun zur Aufgabe, aus dem Grade der Abflachung des Maximums der Schmelzkurve den Grad der Dissoziation von Verbindungen, die unter innerem Zerfalle schmelzen, abzuleiten und diese Art der Bestimmung an einigen Beispielen zu zeigen.

Die den größeren Teil der unter innerem Zerfalle schmelzender Verbindungen ausmachenden Hydrate von Säuren und Salzen erwiesen sich als typische Beispiele deshalb weniger geeignet, weil die in solchen Fällen auftretende elektrolytische Dissoziation Komplikationen mit sich bringt. Ich wählte daher Stoffe aus, die nicht Wasser als eine Komponente enthalten. So erwies sich die bekannte Verbindung Phenol—Anilin als recht geeignetes Beispiel. Diese Verbindung war von Hübner[1] beschrieben worden und sie ist, wie die von Schreinemakers gegebene Gleichgewichtskurve von Gemengen von Phenol und Anilin[2] zeigt, in ihrer Schmelze in ihre Komponenten teilweise zerfallen.

Es seien nun an Hand dieses Beispieles die Überlegungen erörtert, die darauf führen, einen allgemeinen Schluß auf den Dissoziationsgrad einer solchen unter innerem Zerfalle schmelzenden Verbindung zu machen.

Wir machen zunächst die Annahme, daß die Verbindung Phenol—Anilin, die wir mit $\widehat{AB}$ bezeichnen wollen, in ihrer Schmelze zu 10% in ihre Komponenten Anilin *(A)* und Phenol (*B*) gespalten, also 90% undissoziierte Verbindung vorhanden ist.

Wie eingangs erwähnt, liegt ein Gleichgewicht zwischen undissoziierten und den dissoziierten Bestandteilen vor. Es ist:

$$x_1 . x_2 = k(100-x_1),$$

---

1 Lieb. Ann., *210*, 342 (1881).

2 Zeitschr. für phys. Chemie, *29*, 581 (1899).

worin x_1 die Konzentration der Komponente A, x_2 der Komponente B und $(100-x_1)$ oder natürlich auch $(100-x_2)$ die des undissoziierten Anteiles der Verbindung $\widehat{AB}$ bedeutet.

Da wir zunächst annehmen, die Verbindung sei zu 10% in ihre Komponenten gespalten, so ist $x_1 = x_2 = 10$ und $(100-x_1) = 90$. Es ergibt sich dann die Konstante dieses Gleichgewichtes bei der Schmelztemperatur zu $\frac{100}{90} = 1{\cdot}11$.

Wir haben hier statt mit 100 Molen reinen Stoffes eigentlich nur mit 90 als Lösungsmittel wirkenden Molen zu tun, in denen 20 durch Dissoziation entstehende Mole schmelzpunkterniedrigend wirken. Rechnen wir dies auf 100 Mole reinen Lösungsmittels um, so ist der Schmelzpunkt der betreffenden Verbindung um $\frac{20.100}{110} \times \Delta^\circ = 18{\cdot}18\,\Delta^\circ$ niedriger, als er ihr zukäme, wenn sie nicht dissoziiert wäre, wobei Δ die aus der van't Hoff'schen Formel berechenbare Schmelzpunktserniedrigung beim Ersatze von 1 Mol in 100 Molen reinen Stoffes durch einen Fremdstoff bedeutet.

Um nicht durch weitläufigere Bemerkungen den Gang der Überlegungen zu durchkreuzen, wollen wir einstweilen annehmen, daß uns der Wert Δ der molekularen Schmelzpunktserniedrigung bekannt ist und über dessen Bestimmung erst im weiteren sprechen.

Setzen wir nun zu 100 Molen der Verbindung 6 Mole der einen Komponente, z. B. Anilin, so erhält man ein Gemenge von 94·34% Phenol—Anilin-Verbindung und 5·66% Anilin.

Zugleich tritt eine Depression des Schmelzpunktes ein, die jedoch nicht einer Änderung um 5·66 Mole entspricht, sondern ungleich kleiner ist, da ein Teil des Zusatzes dazu verwendet wird, um, dem Massenwirkungsgesetze gehorchend, undissoziierte Verbindung rückzubilden.

Es ist:

$$\underbrace{(x_1+6)}_{A}\underbrace{x_2}_{B} = 1{\cdot}11\,\underbrace{(100-x_2)}_{\widehat{AB}},$$

woraus sich ergibt:

$$x_2^2+7{\cdot}111\,x_2 = 111{\cdot}1$$

und

$$x_2 = 7{\cdot}57.$$

Von der undissoziierten Verbindung sind dann 92·43 Mole, von Stoff *A* 13·57, von Stoff *B* 7·57 Mole vorhanden, also 21·14 schmelzpunktserniedrigende Mole auf 92·43 Mole nicht dissoziierter Verbindung. Rechnet man diese Werte auf 100 Gesamtmole um, so ergibt sich eine Schmelzpunktserniedrigung von $\frac{21 \cdot 14}{113 \cdot 57} \cdot 100 . \Delta^\circ = 18 \cdot 61 \Delta^\circ$, die nur um weniges kleiner ist, als sie in der reinen Verbindung durch Schmelzen unter innerem Zerfalle bewirkt wird.

In der gleichen Weise kann man die Rechnung anstatt für Zusatz von 6 Molen für einen solchen von 12, 20, 35, 50 und mehr Molen durchführen und die auf solche Weise bewirkte Schmelzpunktserniedrigung berechnen.

Wir erhalten auf diese Weise der Reihe nach die Schmelzpunktserniedrigungen der reinen Verbindung, die durch das Schmelzen unter innerem Zerfalle bewirkt wird, und die Schmelzpunktserniedrigungen einer Reihe von Gemengen Phenol—Anilin-Verbindung und Anilin.

In der folgenden Tabelle I sind die Ergebnisse der Rechnungen mitgeteilt.

Für einen Dissoziationsgrad von 10%, der in der ersten Spalte unter $D = 10$ verzeichnet ist, und dem in der zweiten Spalte die Gleichgewichtskonstante k als 1·111 zur Seite steht, ist unter a die angenommene Anzahl a der zugesetzten Moleküle der einen Komponente zu 100 Moleküle Verbindung eingetragen. In der vierten Spalte x ist korrespondierend die Anzahl Mole der zweiten Komponente nach der Gleichgewichtsverschiebung angegeben. y bedeutet die Anzahl schmelzpunktserniedrigender Mole von 100 Gesamtmolen und ∂ die durch dieselben hervorgerufene Schmelzpunktsdepression unter der Annahme, daß, wie es bei der Verbindung Phenol—Anilin der Fall ist, pro Änderung um 1 Mol eine Schmelzpunktsänderung von 0·278° eintritt.

Trägt man nun die Zusammensetzung der durch Zusatz einer bestimmten Menge a der einen Komponente zur reinen Verbindung, deren Dissoziationsgrad zu bestimmen ist, als Abszissen eines Koordinatensystems auf, als entsprechende Ordinaten die aus dem Massenwirkungsgesetz und der zu

Tabelle I.

D	k	a	x	y	δ
5	0·2632	0	5·00	9·52	2·6
		2	4·14	9·68	2·7
		6	2·88	10·55	3·0
		12	1·86	13·81	3·8
		20	1·22	18·51	5·1
		35	0·73	26·87	7·5
		50	0·52	33·91	9·4
10	1·1111	0	10·00	18·18	5·0
		6	7·57	18·61	5·1
		12	5·87	20·14	5·6
		20	4·36	23·09	6·4
		35	2·83	29·51	8·2
		50	2·11	35·65	9·9
15	2·647	0	15·00	26·09	7·2
		2	14·11	26·03	7·2
		6	12·51	26·79	7·2
		12	10·51	26·96	7·5
		20	8·50	28·79	8·0
		35	5·94	33·27	9·2
		50	4·47	38·15	10·6
20	5·000	0	20·00	33·33	9·2
		6	17·53	32·23	9·2
		12	15·42	33·63	9·3
		20	13·10	35·03	9·6
		35	10·00	37·94	10·5
		50	7·95	41·74	11·6
25	8·333	0	25·00	40·00	11·1
		6	22·57	39·77	11·1
		12	20·45	39·92	11·1
		20	17·99	40·56	11·3
		35	14·43	42·74	11·9
		50	11·87	45·55	12·7
30	12·86	0	30·00	46·16	12·8
		6	27·65	45·88	12·7
		12	25·52	45·85	12·7
		20	23·04	46·21	12·8
		35	19·17	47·59	13·2
		50	16·37	49·72	13·8
35	18·85	0	35·00	51·85	14·4
		6	32·73	51·53	14·3
		12	30·64	51·30	14·3
		20	28·13	51·49	14·3
		35	24·16	52·38	14·5
		50	20·98	53·59	14·9
50	50·00	0	50·00	66·66	18·5
		6	48·05	66·30	18·4
		12	46·13	65·97	18·3
		20	43·90	65·48	18·2
		35	40·00	65·72	18·3
		50	36·00	66·03	18·3

0·278° angenommenen molekularen Gefrierpunktserniedrigung berechneten, in der Tabelle unter δ eingetragenen Schmelzpunktserniedrigung der reinen Verbindung und der Gemenge auf, und zählen wir die Schmelzpunktserniedrigung in Graden von

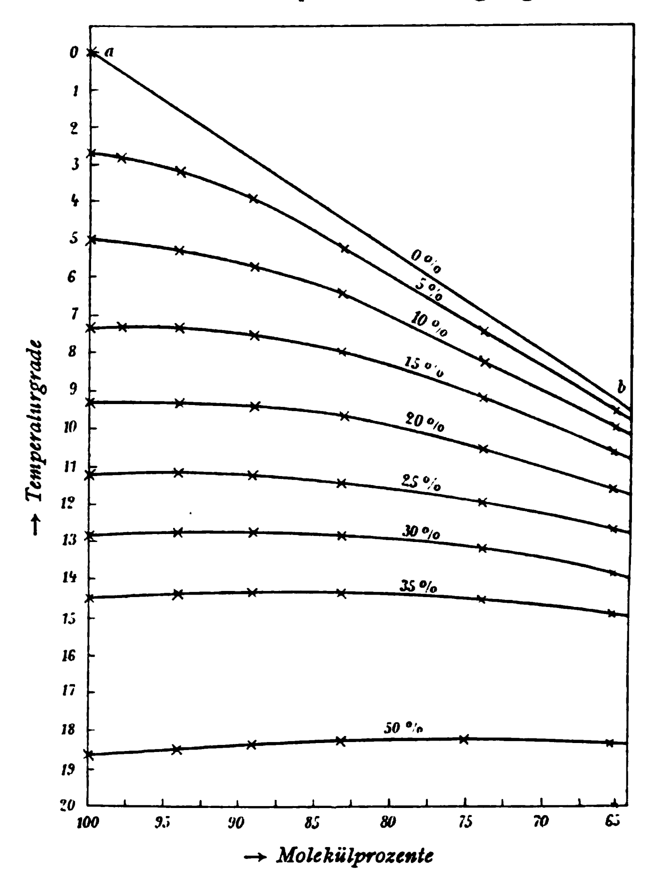


Fig. 2. Schmelzkurven dissoziierender Stoffe.

einem Punkte 0° aus, der der Verbindung zukäme, wenn sie undissoziiert schmelzen würde, also ihren theoretischen Schmelzpunkt vorstellt, so erhalten wir eine gegen die Abszissenachse schwach konkav gekrümmte Kurve, die die Schmelzkurve vorstellt, wenn die Verbindung zu 10% im Schmelzen dissoziiert wäre. Eine solche Kurve ist in Fig. 2 als mit 10% bezeichnet eingezeichnet.

In gleicher Weise kann man annehmen, die Verbindung sei zu 20% in ihre Komponenten gespalten und den gleichen Überlegungen folgend auch für diesen Dissoziationsgrad eine Schmelzkurve konstruieren. Sie ist in der Figur mit 20% bezeichnet. Die Gleichgewichtskonstante für diesen Zerfall berechnet sich nach:

$$20.20 = k.80,$$

woraus $k = 5 \cdot 000$ folgt; die Gleichgewichtsverschiebung erfolgt dann nach

$$(x+a).x = k(100-x),$$

worin $(x+a)$ die Anzahl Mole Anilin, x die von Phenol und $(100-x)$ die Konzentration undissoziierter Verbindung bedeutet.

Dieselben Überlegungen kann man für eine Reihe verschiedener Dissoziationsgrade anstellen und erhält so die diesen entsprechenden Schmelzkurven.

Nun kann man aber auch experimentell eine Kurve durch Zusatz von Anilin zu 100 Molprozenten der Verbindung Phenol—Anilin bestimmen, die die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Änderung der Zusammensetzung eines Gemenges dieser beiden Stoffe vorstellt.

Ist diese Kurve im selben Maßstabe gezeichnet wie die früher theoretisch abgeleiteten, so kann man durch Vergleich sehen, mit welcher der theoretisch berechneten Kurven die experimentelle Kurve zur Deckung gebracht werden kann. Der Dissoziationsgrad, unter dessen Annahme erstere berechnet wurde, ist dann der der untersuchten Verbindung in der Schmelze.

In der Tabelle sind die Rechnungen für Dissoziationsgrade von 5, 10, 15, 20, 25, 35 und 50% durchgeführt und in der Fig. 1 die so berechneten Schmelzkurven eingezeichnet.

Für einen Dissoziationsgrad von 0% erhält man die Gerade *ab*, deren Neigung aus der van't Hoff'schen Formel berechnet wurde. In diesem Falle wirken die Komponenten in der gleichen normalen Weise schmelzpunkterniedrigend wie indifferente Stoffe, der van't Hoff'schen Formel gehorchend. Die Verbindung wäre in ihrer Schmelze nicht dissoziiert. Dieser

seltene Fall wurde von Stortenbecker an der Verbindung J—Cl beobachtet.[1]

Wie wir sehen, flachen sich die Kurven mit steigendem Dissoziationsgrad immer mehr ab, von einem solchen von etwa 20% an überkompensiert die durch Gleichgewichtverschiebung bewirkte Rückbildung der undissoziierten Verbindung die durch Zusatz der einen Komponente hervorgerufene Gefrierpunkterniedrigung; es tritt der für den ersten Moment paradox erscheinende Fall ein, daß Zusatz von Fremdstoffen den Schmelzpunkt eines reinen Stoffes erhöht, ohne daß wir es mit der Bildung isomorpher Mischungen[2] zu tun haben.

Bei einem Dissoziationsgrad von 50% ist dieser Anstieg ganz deutlich in der Zeichnung zu sehen. Praktisch sind derartige Fälle meines Wissens nach nicht realisiert, doch dürfte sie Beischaffung eines umfangreichen, genau durchforschten Tatsachenmaterials möglicherweise zeitigen.

Hat man nun durch Aufnahme eines binären Schmelzdiagramms die Existenz einer neuen dissoziierenden Verbindung aufgefunden, so kann man dasselbe zur Bestimmung des Dissoziationsgrades leicht in zwei Teile zerlegen. In denselben sind als Grenzordinaten nicht die Schmelztemperaturen von je 100 Molen der beiden Komponenten zu verwenden, sondern als deren eine die Schmelztemperatur von 100 Molen der Verbindung, als deren andere die Schmelztemperatur von 100 Molen einer der beiden Komponenten.

Durch Vergleich beziehungsweise Extrapolation der so experimentell bestimmten Schmelzkurve mit den auf oben angegebene Weise theoretisch berechneten Kurven kann man den Dissoziationsgrad der Verbindung innerhalb einer Fehlergrenze von 1% ermitteln.

Wie im experimentellen Teile gezeigt werden wird, ergab sich auf diesem Wege der Dissoziationsgrad der Verbindung Anilin—Phenol zu 20%, der der Verbindung Pikrinsäure—Phenol zu 27%.

---

[1] Stortenbecker, Zeitschr. für phys. Chemie, *10*, 193 (1892).

[2] Küster F. W., Zeitschr. für phys. Chemie, *5*, 601 (1890) und *8*, 577 (1891).

Die Durchführung dieser Methode ist jedoch nur mit der Kenntnis des Wertes Δ der molekularen Schmelzpunkterniedrigung möglich, die wir einstweilen, um den Gang der Erörterungen nicht zu unterbrechen, vorausgesetzt hatten.

Nun sei der Weg erörtert, auf dem wir die Größe von Δ erfahren können. Ich ging hiebei von der Voraussetzung aus, daß Zusatz von indifferenten Stoffen, d. i. solchen, die sich an dem Gleichgewichte nicht beteiligen, den Dissoziationsgrad der Verbindung im Schmelzen weiter nicht beeinflussen würden und setzte behufs Ermittlung des Wertes von Δ derartige Stoffe zur reinen, unter teilweisem inneren Zerfalle schmelzenden Verbindung und bestimmte die auf diese Weise entstandene Schmelzpunktdepression. Einerseits wirken dann die durch teilweisen Zerfall der Verbindung in ihre Komponenten entstehenden Mole, anderseits die des zugesetzten indifferenten Stoffes schmelzpunkterniedrigend. Es liegt also hier derselbe Fall vor, als ob zu einem Stoffe, der im Schmelzen nicht dissoziiert, nacheinander Mole verschiedener Stoffe zugesetzt würden und man aus der Schmelzpunkterniedrigung durch den zweiten oder dritten Stoff in dem Gemenge der reinen Substanz und eines beziehungsweise zweier Zusätze die molekulare Schmelzpunkterniedrigung Δ berechnen wollte. Da es hier ja nur auf die Zahl der Mole und nicht auf deren Natur ankommt, müßten die Werte für Δ dieselben sein, ob sie aus dem Zusatze des ersten oder eines der andern Stoffe abgeleitet werden.

Dies gilt jedoch nur angenähert; mit höheren Konzentrationen nimmt der Wert für Δ allmählich zu, wie dies bereits von Abegg gelegentlich Untersuchungen, die auf einem ganz andern Gebiete lagen, beobachtet und durch Molekularattraktion erklärt wurde.[1]

Gleichwohl müßte man jedoch durch Zusatz indifferenter Stoffe die molekulare Schmelzpunkterniedrigung der undissoziierten Verbindung mit einer für die Konstruktion der Kurven genügenden Genauigkeit erhalten, falls nicht, wie

---

[1] **Abegg**, Zeitschr. für phys. Chemie, *11*, 257 (1893) und *15*, 209 (1894).



beobachtet wurde, eine andere Komplikation einträte. Es ergab sich nämlich, daß verschiedene, und zwar stets am Gleichgewicht unbeteiligte Stoffe verschiedene molekulare Schmelzpunkterniedrigungen hervorrufen, ein Umstand, der der Größenunterschiede der Abweichungen halber keinesfalls in der verschiedenen Molekularattraktion der verschiedenen Stoffe seinen Grund haben kann.

Diese Abweichungen von der Forderung der Theorie sind dadurch zu erklären, daß die zugesetzten Stoffe überraschenderweise schon in ihren geringen Konzentrationen den Dissoziationsgrad der reinen Verbindung in ihrer Schmelze beeinflussen und je nach ihrer Natur mehr oder weniger erhöhen. Mit steigendem Zusatze dieser indifferenten Stoffe, die wir gewissermaßen als dissoziierendes Lösungsmittel[1] aufzufassen haben, entstehen durch einen weitergehenden Zerfall der im Schmelzen dissoziierenden Verbindung stets eine größere Anzahl schmelzpunkterniedrigender Mole als der Menge des zugesetzten Stoffes entspricht. Und zwar wirken so viele Mole mehr schmelzpunkterniedrigend, die nicht in Rechnung gezogen werden, als dem Unterschiede des Dissoziationsgrades der reinen 100prozentigen Verbindung im Schmelzen und dem durch Zusatz von Fremdstoffen erhöhten Dissoziationsgrad entspricht.

Die Größe der Änderung des Dissoziationsgrades mit dem Zusatze der Fremdstoffe ist unbekannt und kann daher nicht in Rechnung gezogen werden. Sie kommt aber dadurch zum Ausdrucke, daß verschiedene indifferente Stoffe zwar eine verschiedene, aber stets höhere Schmelzpunkterniedrigung geben, als dem Werte der Erniedrigung in der nicht dissoziierten Verbindung entspräche. Je größer die dissoziierende Kraft dieser Zusätze ist, desto stärker sind die Abweichungen und es scheint, daß diese mit der Größe der Dielektrizitätskonstante des zugesetzten Stoffes zunimmt. Um daher den Wert der molekularen Schmelzpunkterniedrigung zu ermitteln, muß man den von van't Hoff angegebenen Weg betreten und die molekulare

[1] Der Fall liegt ähnlich, wenn wir zu einer gesättigten Salzlösung Wasser zufügen. Es wird hiedurch der Dissoziationsgrad der Salzlösung erhöht.

Schmelzwärme λ der betreffenden Verbindung experimentell bestimmen und Δ daraus nach

$$\Delta = \frac{RT^2}{100\lambda}$$

berechnen. Die Annahme, die dabei gemacht werden mußte und der Wirklichkeit auch ziemlich nahe kommen dürfte, ist die, die Verbindung im festen kristallisierten Zustand als praktisch undissoziiert anzusehen. Für die als Beispiel gewählte Verbindung Phenol—Anilin ergab sich aus der Schmelzwärme für $\Delta = 0 \cdot 278°$. Mit der Kenntnis dieses Wertes, den wir einstweilen früher als bekannt angenommen hatten, kann man dann an die Bestimmung des Dissoziationsgrades in der erörterten Weise gehen.

Hat man es jedoch mit einer Verbindung zu tun, die sich aus 1 Mol der einen Komponente A und 2 Molen des Stoffes B zusammensetzt, von der also 1 Mol dementsprechend im Schmelzen in 3 Mole zerfällt, kann man dieselben Überlegungen anwenden wie in dem eben besprochenen Falle, wo wir es mit Verbindungen zu tun hatten, welche sich aus je 1 Mol ihrer Komponenten zusammensetzen. Die Gleichgewichtskonstante k des Zerfalles in die Komponenten ist dann nach der Gleichung

$$\underbrace{x}_{A} . \underbrace{x^2}_{B} = k(\underbrace{100-x}_{\bar{A}B})$$

zu berechnen. Setzt man die Komponenten zu der reinen Verbindung, so wird die dem Massenwirkungsgesetze folgende Gleichgewichtsverschiebung nach zwei Gleichungen vor sich gehen, je nachdem man den Stoff A oder den Stoff B zusetzt.

Für Zusatz von a Molen von A gilt:

$$(x+a)x^2 = k.(100-x),$$

setzt man a Mole von B zu, so gilt:

$$x(x^2+a) = k(100-x).$$

Durch Auflösung einer dieser Gleichungen für eine Reihe von k und a erfährt man auf gleiche Weise wie bei den in zwei

Mole zerfallenden Verbindungen die Zahl der undissozierten, als Lösungsmittel und die als Fremdstoffe schmelzpunkterniedrigend wirkenden Mole.

Kennt man den Wert der molekularen Schmelzpunkterniedrigung, so sind die Daten zur Konstruktion von Schmelzkurven für verschiedene Dissoziationsgrade gegeben.

Durch Vergleich derselben mit der experimentell gefundenen Kurve läßt sich auch hier der Dissoziationsgrad der untersuchten Verbindung ermitteln. Als Beispiel für diesen Fall wählte ich die Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin, die sich aus zwei Molekülen Nitrosodimethylanilin und einem Molekül Anilin zusammensetzt, und ermittelte den Dissoziationsgrad derselben zu 15%. Die hier dargelegten Erwägungen gelten für binäre Verbindungen der verschiedenartigsten Zusammensetzung. Ganz allgemein kann man sagen:

Zerfällt eine Verbindung in ihrer Schmelze in n Moleküle der einen Komponente *(A)* und m Moleküle der andern *(B)*, so ergibt sich die Gleichgewichtkonstante dieses Zerfalles nach

$$x^{n+m} = k(100-x).$$

Die Gleichgewichtsverschiebung durch a Molen der Komponente A geht nach

$$(x^n+a)x^m = k(100-x),$$

beim Zusatze der Komponente B nach

$$x^n(x^m+a) = k(100-x)$$

vor sich.

Diese Gleichungen geben in ganz analoger Weise bei der Auflösung nach x die Zahl der schmelzpunkterniedrigenden Mole und die Menge undissoziierter Verbindung.

So ließe sich der Dissoziationsgrad von binären additionellen Verbindungen, die sich aus 4, 5, 6 und mehr Molekülen zusammensetzen, ermitteln. Doch bietet bei komplizierter zusammengesetzten Verbindungen die Auflösung der sich hiebei ergebenden Gleichungen wesentliche rechnerische Schwierigkeiten.

II. Experimenteller Teil.

1. Verlauf der Schmelzkurven beim Zusatze von Molen verschiedener Stoffe zu einem reinen Stoffe.

Wie bereits im theoretischen Teil erwähnt wurde, wäre es am einfachsten, die molekulare Schmelzpunktsdepression von im Schmelzen dissoziierenden Stoffen durch Zusatz von indifferenten, an dem durch die Dissoziation bedingten Gleichgewichte sich nicht beteiligenden Stoffen zu ermitteln. Eine im Schmelzen dissoziierende Verbindung ist aufzufassen als ein Stoff, dessen Schmelzpunkt — nennen wir ihn »theoretischen Schmelzpunkt« — bereits durch Zusatz einiger fremder Mole der Komponenten, in die er sich spaltet, erniedrigt wurde. Die Größe dieser Erniedrigung kennt man natürlich nicht, sie läßt sich aber aus der durch Zusatz eines indifferenten Stoffes hervorgerufenen Schmelzpunktsdepression ableiten.

Nach dem Rault'schen Gesetz ist für letztere nur die Zahl und nicht die Natur der ersetzten Mole ausschlaggebend.

Man müßte deshalb die gleiche molekulare Schmelzpunkterniedrigung erhalten, sowohl durch Zusatz eines Fremdstoffes zum reinen Stoffe, den man als Lösungsmittel ansehen muß, als auch durch Zusatz eines zweiten Fremdstoffes zu dem so erhaltenen Gemenge, als auch eines dritten Stoffes zu der Mischung der drei Stoffe. Die thermodynamische Voraussetzung ist hiebei natürlich die, daß stets nur Eis des reinen Lösungsmittels sich ausscheidet, ein Fall, der ja beim Erstarren von solchen in Schmelzen dissoziierenden Stoffen realisiert ist.

Abegg[1] hatte jedoch gefunden, daß der osmotische Druck und damit die Gefrierpunktdepression in Gemischen zweier gelöster Stoffe größer ist als die Summe der osmotischen Drucke der beiden Komponenten einzeln in gleicher Konzentration. Die molekulare osmotische Arbeit $\frac{\pi}{n}$ kann aus einer der van der Waal'schen Zustandsgleichung analogen Gleichung abgeleitet werden zu:

$$\frac{\pi}{n} = A + Bn,$$

[1] Abegg, Zeitschr. für phys. Chemie, *11*, 287 (1893) und *15*, 209 (1894).

worin A für alle gelösten Körper gleich ist, der Koeffizient B jedoch, der eine algebraische Summe aus der Anziehung von Gelöstem und Lösungsmittel einerseits und der Anziehung von Gelöstem untereinander anderseits darstellt, für jeden Körper einen andern Wert hat.

So erklärt es sich, daß Zusatz verschiedener Stoffe zu gleicher Zeit, wie auch ich beobachtete, in der Regel eine etwas größere molekulare Schmelzpunktdepression bewirkt als jeder der gelösten Stoffe für sich.

Es fragt sich nun, ob diese durch Molekularattraktion bewirkten Abweichungen vom Rault'schen Gesetz auch bei geringeren Konzentrationen der zugesetzten Stoffe und für die zur Konstruktion der Kurven in Betracht kommenden Genauigkeit in Betracht zu ziehen wären. Zur Prüfung des obgenannten Verhaltens setze ich zu einem reinen Stoffe wechselnde Mengen eines Fremdstoffes und zu jedem dieser Gemenge einen dritten Stoff.

Als reines Lösungsmittel diente frisch sublimiertes Naphthalin, dem durch Umkristallisieren gereinigtes *o*-Nitrophenol in wechselnden Mengen zugesetzt wurde. Zu jeder dieser Mischungen setzte ich frisch destilliertes Nitrobenzol in kleinen Portionen allmählich zu.

Von jeder der so erhaltenen Mischungen bestimmte ich die Schmelztemperatur mit einem in $^1/_{10}{}^\circ$ geteilten Thermometer, auf dem sich die Hundertstel noch schätzen ließen.

Da sämtliche in der vorliegenden Arbeit bestimmten Schmelzpunkte nach dem gleichen Verfahren ermittelt wurden, sei an dieser Stelle ein- für allemal die Methode der Schmelzpunktbestimmung mitgeteilt.

Die in einem Beckmann'schen Gefrierpunktgefäß befindliche Mischung wurde unter stetem Rühren allmählich angewärmt, bis eine klare Lösung eingetreten war, und die Temperatur, bei der dies eintrat, notiert. Sodann erwärmte ich das Gefäß einige Grade über den Schmelzpunkt und brachte die Schmelze in einem Luftmantel, der eine wenige Grade tiefere Temperatur hatte, unter stetem Rühren, eventuell durch Einimpfen von Kristallen, zum Erstarren.

Die Mitteltemperatur aus einigen solchen wechselseitigen Bestimmungen der Erstarrungs- und Schmelztemperatur nahm ich als Gleichgewichtstemperatur, als eigentliche Schmelztemperatur an. Die einzelnen Bestimmungen stimmten innerhalb 2 bis 3 Zehntelgraden überein.

Nachstehende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse der Bestimmung der Schmelzpunkte in Gemengen dreier Stoffe wieder.

Tabelle 2.

Menge Naphthalin in Gramm	Menge *o*-Nitrophenol in Gramm	Menge Nitrobenzol in Gramm	Gewichtsprozente Naphthalin	Gewichtsprozente Nitrophenol	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt	Molare Gefrierpunktserniedrigung	Molekulare Gefrierpunktserniedrigung, berechnet aus der Schmelzwärme
14·250	0·000	0·000	100·0	0·0	100·0	80·65	—	
»	0·7500	0·000	95·0	5·0	95·4	78·06	0·57	
»	»	0·888	89·0	4·7	89·1	74·60	0·56	
»	»	3·042	77·2	4·1	76·8	67·0	0·59	
»	»	5·481	67·4	3·5	66·5	59·5	0·63	
»	»	6·509	66·3	3·5	65·7	59·0	0·63	
13·500	1·500	0·000	90·0	0·0	90·7	75·4	0·57	
»	»	0·605	86·5	9·6	87·0	73·5	0·55	
»	»	0·952	84·6	9·4	85·0	72·5	0·54	
»	»	1·928	79·7	8·9	79·9	69·2	0·57	
»	»	2·257	78·2	8·7	78·3	68·4	0·57	
»	»	2·909	75·4	8·4	75·5	66·6	0·60	0·55
»	»	3·164	74·3	8·3	74·3	65·3	0·60	
12·000	3·000	0·000	80·0	0·0	81·3	70·5	0·54	
»	»	0·838	75·8	18·9	76·7	67·5	0·56	
»	»	1·195	74·1	18·5	74·9	66·0	0·58	
»	»	2·477	68·7	17·2	69·3	62·7	0·59	
»	»	3·869	63·6	15·9	63·9	58·7	0·61	
»	»	3·503	64·9	16·2	65·2	59·0	0·62	
10·500	4·500	0·000	70·0	0·0	71·7	64·5	0·57	
»	»	1·212	64·8	27·8	66·1	60·6	0·59	
»	»	2·141	61·3	26·2	62·2	57·7	0·61	
»	»	4·456	54·0	23·1	54·5	51·5	0·64	

Es ergibt sich deutlich, daß die in der vorletzten Spalte eingetragenen Werte der molekularen Schmelzpunktserniedrigung sich bei geringeren Mengen von Zusätzen dem theoretischen, in der letzten Spalte angegebenen Werte nähern und erst bei höherer Konzentration allmählich größer werden.

Das gleiche Resultat ergeben die Schmelzpunktsbestimmungen von Gemengen Phenol und Nitrophenol, dem Nitrobenzol als dritter Stoff zugesetzt wurde.

Tabelle 3.

Menge Phenol in Gramm	Menge *o*-Nitrophenol in Gramm	Menge Nitrobenzol in Gramm	Gewichtsprozente Phenol	Gewichtsprozente Nitrophenol	Molekülprozente Phenol	Schmelzpunkt	Molare Gefrierpunktserniedrigung Δ	Molekulare Gefrierpunktserniedrigung ber.
75·000	0·000	0·000	100·0	0·0	100·0	40·73	—	—
»	5·000	0·000	75·0	25·0	81·6	24·6	0·88	
»	»	0·654	72·6	24·2	79·5	22·6	0·88	0·84
»	»	2·036	68·1	22·7	75·2	18·3	0·90	
»	»	4·559	61·1	20·8	68·9	11·6	0·94	

Ein deutliches Bild der vorliegenden Verhältnisse gibt nachstehendes Diagramm (Fig. 3).

Als Abszissen sind die Molekülprozente Naphthalin, als Ordinaten die Schmelztemperaturen eingetragen. Die mit einem Kreuz + eingezeichneten Punkte sind Schmelzpunkte von Gemengen Naphthalin und Nitrophenol allein, die mit einem Punkte . bezeichneten solche von Gemengen dieser beiden Stoffe und Nitrobenzol.

Man sieht, daß bis etwa 80 Molprozente die Werte für Δ die gleichen sind, ob ein oder zwei Stoffe zugesetzt wurden. Erst bei höheren Konzentrationen machen sich die Abweichungen allmählich und auch dann in nicht allzu starkem Maße bemerkbar.

Setzt man also zu einer im Schmelzen dissoziierenden Verbindung indifferente Stoffe zu, so würde ihr Schmelzpunkt in gleicher Weise herabgesetzt, als ob die Verbindung undissoziiert schmelzen würde und könnte man so den Wert der

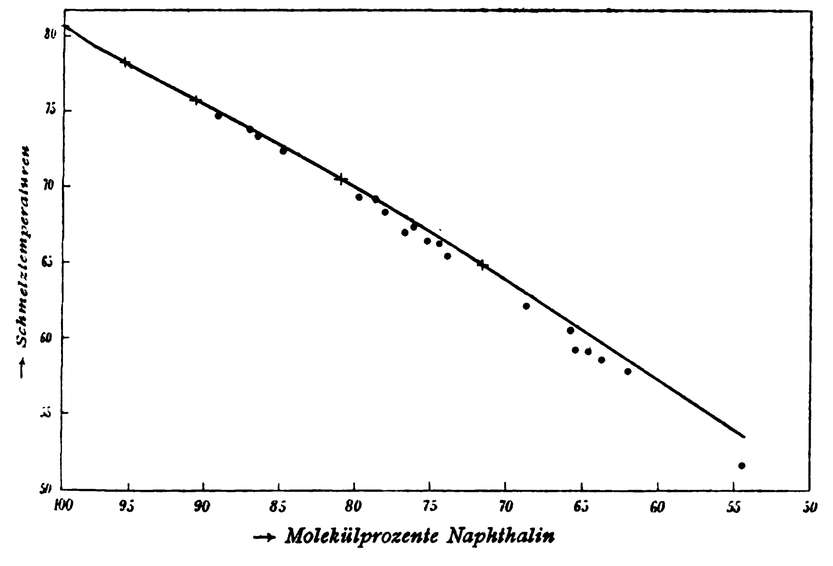


Fig. 3.

molekularen Schmelzpunktserniedrigung ermitteln. Damit wären alle Daten zur Bestimmung des Dissoziationsgrades gegeben. Es treten jedoch, wie wir im folgenden sehen werden, Komplikationen ein, die uns zwingen, den Wert Δ der molekularen Gefrierpunktserniedrigung auf einem andern Wege zu bestimmen.

2. Zusatz von indifferenten Stoffen zu im Schmelzen dissoziierenden Verbindungen.

a) Verbindung Anilin—Phenol.

Diese Verbindung wurde zuerst von Hübner,[1] Dale und Schorlemmer[2] sowie von Dyson[3] und Mylius[4] beschrieben.

[1] Lieb. Ann., *210*, 342 (1881).
[2] Lieb. Ann., *217*, 387 (1883).
[3] Journ. of the chem. soc., *43*, 466 (1883).
[4] Ber., *19*, 1002 (1886).

Schreinemakers[1] und genauer Lidbury[2] beobachteten die Existenz einer solchen Verbindung entsprechend bei der Bestimmung des Lösungsgleichgewichtes von Gemengen von Phenol und Anilin, bei einer Zusammensetzung von 50 Molprozenten ein Maximum der Schmelzkurve. Dasselbe ist deutlich abgeflacht und zeigt daher an, daß die Verbindung im Schmelzen teilweise in ihre Komponenten zerfällt.

Durch Zusammenschmelzen von Anilin und Phenol in molekularen Verhältnissen stellte ich mir eine größere Menge dieser Verbindung her. Sie zeigte in Übereinstimmung mit den Angaben der genannten Autoren einen Schmelzpunkt von 31·0°.

Von dieser Verbindung wurden stets je 8 bis 20 *g* in ein Beckmann'sches Gefriergefäß gebracht, das mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, der Thermometer und Rührer trug, geschlossen war. Durch den seitlichen Ansatz wurde allmählich in kleinen Portionen Anilin, beziehungsweise ein indifferenter Stoff zugesetzt und nach jedesmaligem Zusatze der Schmelzpunkt bestimmt. Die Methode der Schmelzpunktsbestimmung war wie auch bei sämtlichen weiteren Bestimmungen die im vorhergehenden Abschnitte beschriebene. Nur diente zur Temperaturablesung ein in ganze Grade geteiltes Thermometer, das die Schätzung von Zehntelgraden eben noch gestattete.

Eine größere Genauigkeit ist für die Aufnahme und Konstruktion von Schmelzdiagrammen zwecklos, zumal Überkaltungserscheinungen leicht Fehler einer höheren Größenordnung bedingen können.

An dieser Stelle sei auch bemerkt, daß die Verluste, die durch Verdampfen der Substanz in dem ja nach Möglichkeit verschlossenen Gefäße eintreten, derartige sind, daß sie Konzentrationsänderungen, die höchstens erst in der zweiten Dezimale der Molenbrüche bemerkbar sind, hervorrufen, wie ich mich durch Versuche überzeugte, für die hier geforderten Zwecke also belanglos und zu vernachlässigen sind.

---

[1] Zeitschr. für phys. Chemie, *29*, 581 (1899).

[2] Ibid., *39*, 453 (1902).

Im folgenden seien die Versuchsergebnisse der Schmelzpunktsbestimmungen für Zusätze von Anilin einerseits, einer Reihe indifferenter Stoffe anderseits zur Verbindung Anilin—Phenol mitgeteilt.

Tabelle 3.

a) **Zusatz von Anilin zur Phenol—Anilin-Verbindung.**

Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 14·1744 *g*.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente Phenol	Molekülprozente Phenol	Schmelzpunkt
0·000	50·2	50·0	31·0
1·048	46·9	46·6	30·8
2·502	42·3	42·3	29·8
5·006	38·0	37·8	27·7
6·253	34·9	34·7	25·9
8·509	31·4	31·2	23·5
11·451	27·8	27·6	20·0
16·657	23·1	22·9	15·2

b) **Zusatz von Äthylalkohol zur Phenol—Anilin-Verbindung.**

Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 12·775 *g*.

Zusatz von Äthylalkohol	Gewichtsprozente Phenol	Gewichtsprozente Anilin	Molekülprozente Phenol	Schmelzpunkt
0·000	50·2	48·8	50·0	31·0
0·839	47·2	46·7	44·1	23·0
2·848	41·1	40·7	34·4	10·0
4·640	36·9	36·5	28·8	1·0

c) Zusatz von Nitrobenzol zur Phenol—Anilin-Verbindung.

α) Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 7·251 g.

Zusatz von Nitrobenzol	Gewichts-prozente Phenol	Gewichts-prozente Nitrobenzol	Molekül-prozente Phenol	Schmelzpunkt
2·396	37·8	24·8	39·9	19·0
4·230	31·7	36·8	34·6	13·2
7·829	24·2	51·8	27·4	4·0
14·819	16·5	67·0	19·6	—11·0
20·699	13·0	74·0	15·7	—12·0
25·696	11·1	78·0	13·5	— 9·5
32·672	9·14	81·9	11·3	— 7·0
39·833	7·7	84·5	9·6	— 5·8

β) Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 8·280 g.

Zusatz von Nitrobenzol	Gewichts-prozente Phenol	Gewichts-prozente Nitrobenzol	Molekül-prozente Phenol	Schmelzpunkt
0·776	45·8	8·57	46·6	28·0
3·379	35·7	29·0	38·3	17·5
6·284	28·6	43·1	31·8	9·5

d) Zusatz von Benzol zur Phenol—Anilin-Verbindung.

Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 8·914 g.

Zusatz von Benzol	Gewichts-prozente Phenol	Gewichts-prozente Benzol	Molekül-prozente Phenol	Schmelzpunkt
1·275	44·0	12·5	42·8	24·0
3·073	37·4	25·6	35·6	16·5
6·935	28·3	43·7	26·2	7·0

e) Zusatz von *o*-Nitrophenol zur Phenol—Anilin-Verbindung.

Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 13·612 *g*.

Zusatz von *o*-Nitrophenol	Gewichts-prozente Phenol	Gewichts-prozente *o*-Nitrophenol	Molekül-prozente Phenol	Schmelzpunkt
0·497	48·5	3·5	48·8	30·0
1·350	45·7	9·0	46·8	28·0
2·398	42·7	15·0	44·7	26·0
3·911	39·0	22·3	41·9	22·5
6·187	34·5	31·2	38·2	18·0
8·513	30·9	38·5	35·1	15·0
10·256	28·5	43·0	33·1	13·0

f) Zusatz von Nitrotoluol zur Phenol—Anilin-Verbindung.

Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 12·698 *g*.

Zusatz von Nitrotoluol	Gewichts-prozente Phenol	Gewichts-prozente Nitrotoluol	Molekül-prozente Phenol	Schmelzpunkt
0·409	48·6	3·1	48·9	30·0
1·402	45·3	9·9	46·4	28·0
2·839	41·1	18·3	43·4	24·0
5·113	35·8	28·7	39·2	20·0
8·095	30·7	38·9	34·8	15·0
11·514	26·4	47·5	30·85	16·0

g) Zusatz von Naphthalin zur Phenol—Anilin-Verbindung.

Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 9·187 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichts-prozente Phenol	Gewichts-prozente Naphthalin	Molekül-prozente Phenol	Schmelzpunkt
1·371	43·7	13·0	45·1	26·0
2·431	39·7	20·9	41·9	29·0

h) Zusatz von Toluol zur Verbindung Phenol—Anilin.

Menge der Verbindung Phenol—Anilin: 8·418 *g*.

Zusatz von Toluol	Gewichtsprozente Phenol	Gewichtsprozente Toluol	Molekülprozente Phenol	Schmelzpunkt
0·458	47·7	5·16	47·4	29·0
1·936	40·9	18·7	40·5	22·5
3·272	36·2	28·0	35·8	18·5
5·222	31·0	38·3	30·6	14·0
8·628	24·27	50·6	24·4	9·0

i) Zusatz von Amylalkohol zur Verbindung Phenol—Anilin.

Menge der Verbindung Phenol—Anilin: 8·154 *g*.

Zusatz von Amylalkohol	Gewichtsprozente Phenol	Gewichtsprozente Amylalkohol	Molekülprozente Phenol	Schmelzpunkt
0·771	45·9	8·6	45·4	25·0
1·905	40·6	18·9	40·6	17·5
4·378	32·8	35·0	32·8	7·8
5·633	29·7	40·8	29·7	3·5
8·477	24·7	50·9	24·7	— 6·0
11·569	20·8	58·8	20·8	—13·0
13·988	18·5	63·3	18·5	—16·0

k) Zusatz von *m*-Xylol zur Anilin—Phenol-Verbindung.

Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 13·983 *g*.

Zusatz von *m*-Xylol	Gewichtsprozente Phenol	Gewichtsprozente Anilin	Molekülprozente Phenol	Schmelzpunkt
1·749	44·7	44·2	45·0	25·2
4·854	37·3	36·9	38·3	20·0
8·663	31·0	30·7	32·3	16·0
12·220	26·8	26·6	28·2	12·5

Nachstehendes Diagramm gibt ein anschauliches Bild der Versuchsergebnisse.

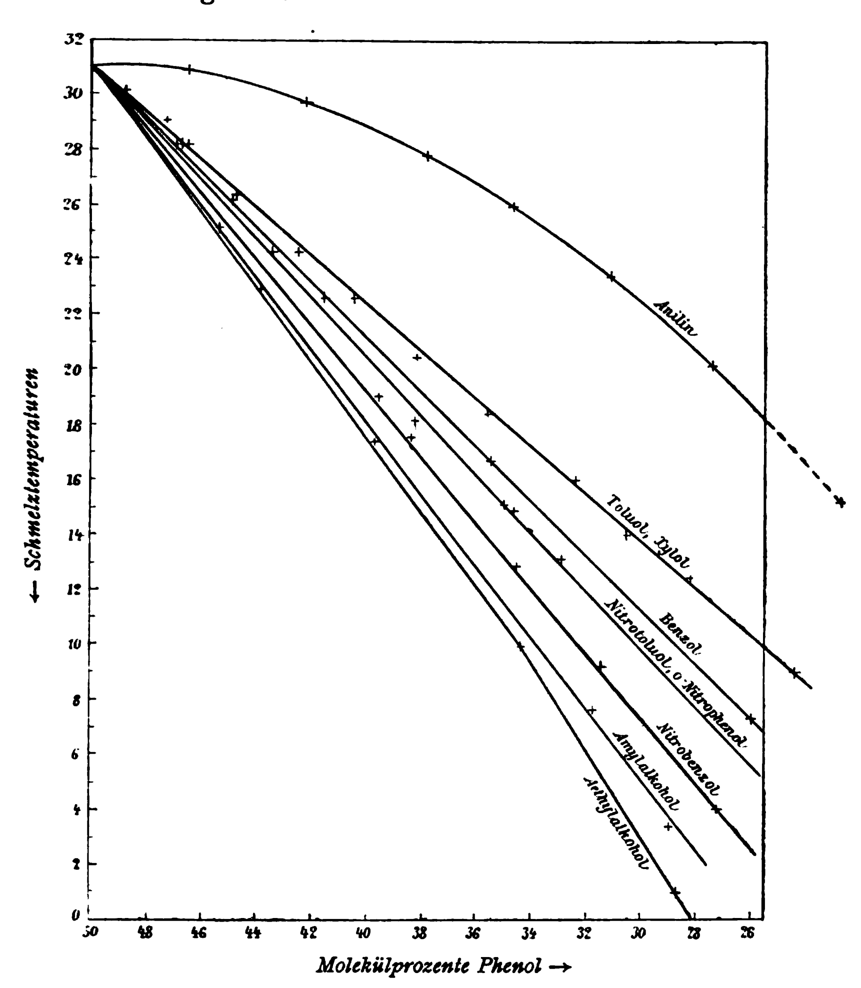


Fig. 4. **Zusätze von Anilin und indifferenter Stoffe zur Verbindung Anilin—Phenol.**

Wie wir sehen, bewirken die indifferenten Stoffe eine regelmäßige Schmelzpunktserniedrigung; sie ist aber nicht, wie zu erwarten war, für eine gleiche Anzahl Mole verschiedener Stoffe die gleiche. Je ein Mol verschiedener Stoffe erniedrigt den Schmelzpunkt um einen andern Betrag und liegen diese

Unterschiede weit außerhalb der Fehlergrenze. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß Stoffe mit höherer Dielektrizitätskonstante den Schmelzpunkt bedeutend stärker erniedrigen als solche mit niedrigerer Dielektrizitätskonstante.

Zugesetzter Stoff	Dielektrizitäts-konstante	Schmelz-punkts-erniedrigung pro 20 Mole
Xylol	2·2	14·5
Toluol	2·3	14·5
Benzol	2·3	19·0
Amylalkohol ...	15·9	24·5
Äthylalkohol ...	25·0	26·5°

Die Erklärung dieser Erscheinung läßt sich dahin abgeben, daß die zugesetzten Stoffe, als Lösungsmittel wirkend, die ohnedies im reinen Zustand in der Schmelze zerfallende Verbindung weitergehend dissoziieren. Hiedurch wird die Zahl der schmelzpunktserniedrigenden Mole vergrößert und die Schmelzpunktserniedrigung wird größer, als sich theoretisch erwarten läßt.

Die Tatsache, daß additionelle Verbindungen in Lösungsmitteln zerfallen, ist von Behrend bei alkoholischen Lösungen der Verbindung Pikrinsäure—Anthracen,[1] von Kurilow an wässerigen Lösungen von der Verbindung Pikrinsäure—Naphthol[2] beobachtet worden.

Eine nach Landsberger ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung zeigte, daß die Verbindung Anilin—Phenol bei der Temperatur des siedenden Äthylalkohols in einer Verdünnung von zirka 4⁰/₀ nahezu vollständig in ihre Komponenten gespalten ist:

0·525 *g* Substanz gaben in 14 cm^3 Alkohol vom spezifischen Gewichte 0·78 eine Siedepunktserhöhung von 0·60°. Hieraus ergibt sich unter der Annahme der Konstante für

[1] Zeitschr. für phys. Chemie, *10*, 265 (1892) und *15*, 183 (1894).

[2] Zeitschr. für phys. Chemie, *23*, 90 (1897).

Alkohol $c = 11 \cdot 5$, das Molekulargewicht zu 94·8, während der theoretische Wert 187·1 beträgt.

Der Dissoziationsgrad für die gegebenen Bedingungen ist dann 1·03.

Nun ist aber die dissoziierende Kraft der als Lösungsmittel wirkenden Stoffe verschieden und dementsprechend auch die Zahl der schmelzpunktserniedrigenden Mole, die durch diese zweite Art von Dissoziation, nennen wir sie Lösungsdissoziation, entstanden sind. Es wird deshalb die molekulare Schmelzpunktserniedrigung beim Zusatze verschiedener Stoffe verschieden sein, und zwar bei solchen mit größerem Dissoziationsvermögen größer, bei solchen mit kleinerem Dissoziationsvermögen kleiner.

Die oben erwähnte Tatsache, daß von den zugesetzten indifferenten Stoffen solche mit niedriger Dielektrizitätskonstante eine geringere Gefrierpunktserniedrigung geben als solche mit höherer Dielektrizitätskonstante, zeigt, daß auch bei dieser Art von Dissoziation das Dissoziationsvermögen in ähnlicher Weise mit steigender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zunimmt, wie dies bei der elektrolytischen Dissoziation der Fall ist.

Weiter anzustellende Untersuchungen, die jedoch außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit stehen, sollen die Richtigkeit dieser Vermutungen prüfen. Zunächst aber untersuchte ich, ob sich beim Zusatz indifferenter Stoffe zu andern derartigen additionellen Verbindungen die gleichen Verhältnisse ergeben würden.

b) Verbindung Phenol—Pikrinsäure.

Von Gödike[1] wurde eine Verbindung von 2 Molekülen Pikrinsäure und 1 Molekül Phenol vom Schmelzpunkte 53° beschrieben. Die Aufnahme der Schmelzkurve von wechselnden Gemengen Phenol und Pikrinsäure müßte denn auch die Existenz einer solchen Verbindung erweisen.

---

[1] Ber. der deutschen chem. Gesellsch., *26*, 3043 (1893).



Tabelle 4.

Lösungsgleichgewicht von Phenol und Pikrinsäure.

a) **Zusatz von Phenol zu Pikrinsäure.**

Menge Pikrinsäure: 13·625 *g*.

Zusatz von Phenol	Gewichts-prozente Pikrinsäure	Molekül-prozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	122·5
0·637	95·8	90·6	111·5
1·489	90·1	79·0	101·5
3·013	88·0	65·2	87·0
2·526	79·5	61·5	83·0
4·013	77·3	58·3	82·5
5·043	73·2	52·9	84·0
7·821	63·5	41·7	83·0
12·192	52·7	31·4	79·0

b) **Zusatz von Pikrinsäure zu Phenol.**

Menge Phenol: 10·078 *g*.

Zusatz von Pikrinsäure	Gewichts-prozente Pikrinsäure	Molekül-prozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	41·0
0·914	8·2	3·6	38·8
1·663	14·4	6·5	39·0
2·812	21·7	10·2	53·0
4·172	29·4	14·6	61·5
5·490	35·3	18·3	68·0
6·792	40·2	21·6	72·0
8·689	46·3	26·2	75·5
11·720	53·7	32·2	80·0
15·068	59·9	38·0	82·0
18·762	65·1	43·4	83·0
23·542	69·9	48·8	85·0
29·868	74·7	54·8	83·0

Wie aus dem Verlaufe der Schmelzkurve deutlich ersichtlich ist, existiert die Verbindung nicht. Eine Mischung von 2 Mol Pikrinsäure und 1 Mol Phenol ist keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge. Darauf deuten auch die Angaben Gödike's, der bei der mikroskopischen Untersuchung

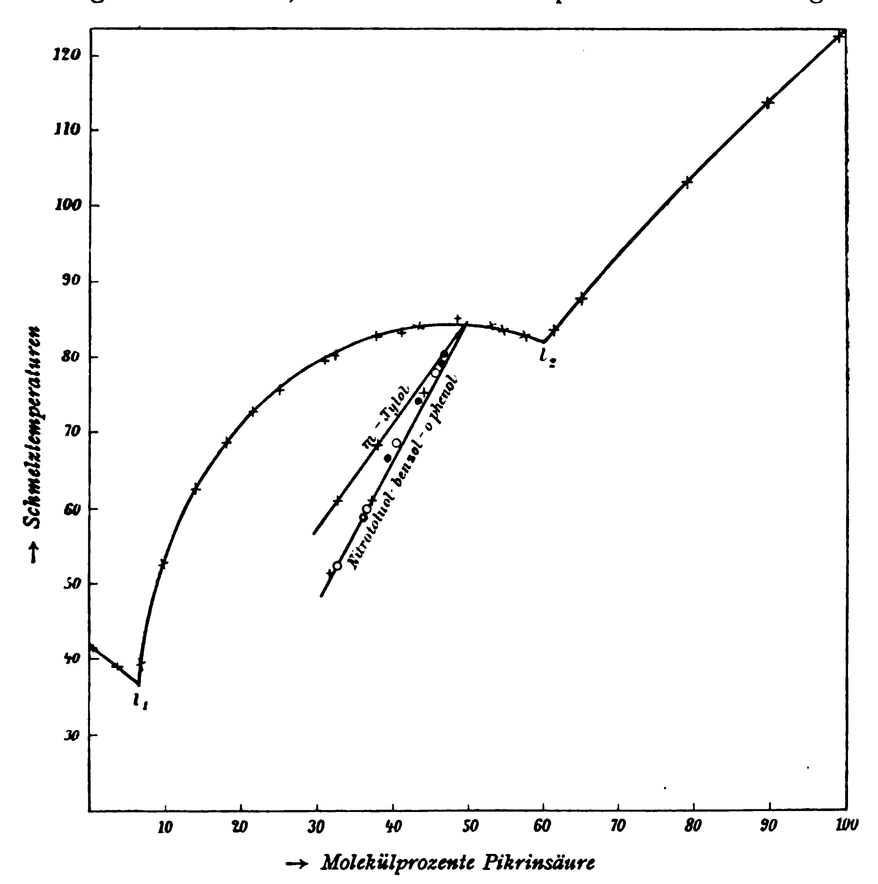


Fig. 5. Schmelzdiagramm von Phenol—Pikrinsäure-Gemischen.

seiner »Verbindung« zwei Kristallarten bemerkt, gefärbte Nadeln des Pikrats und ungefärbte Blättchen der Pikrinsäure.

Hingegen existiert zwischen je einem Mol dieser beiden Stoffe eine Verbindung, wie das bei 50 Molprozenten ausgeprägte Maximum deutlich erweist. Die Abflachung deutet auf inneren Zerfall beim Schmelzen. Der Schmelzpunkt liegt

bei 85°. Die eutektischen Punkte zwischen der Verbindung und reinem Phenol einerseits, Pikrinsäure anderseits liegen bei 7 und 59 Molprozenten Pikrinsäure und zeigen einen Schmelzpunkt von 36° beziehungsweise 80°.

Die Zusätze indifferenter Stoffe geben analoge Verhältnisse wie bei der Anilin—Phenol-Verbindung.

Tabelle 5.

a) **Zusatz von Nitrotoluol zur Pikrinsäure—Phenol-Verbindung.**

Menge der Pikrinsäure—Phenol-Verbindung: 13·739 *g*.

Zusatz von Nitrotoluol	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Gewichtsprozente Nitrotoluol	Molekülprozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·733	67·3	5·1	47·1	80·0
1·713	63·1	11·1	43·7	74·3
3·028	58·1	18·1	39·7	67·2
4·651	53·0	25·3	35·8	59·2

b) **Zusatz von *o*-Nitrophenol zur Pikrinsäure—Phenol-Verbindung.**

Menge der Pikrinsäure—Phenol-Verbindung: 12·900 *g*.

Zusatz von *o*-Nitrophenol	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Gewichtsprozente *o*-Nitrophenol	Molekülprozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·917	66·2	6·64	46·2	78·0
2·555	59·2	16·5	40·6	68·5
4·252	53·3	24·8	36·2	60·0
6·107	48·1	32·1	33·0	52·0

c) Zusatz von Nitrobenzol zur Pikrinsäure — Phenol-Verbindung.

Menge der Pikrinsäure—Phenol-Verbindung: 20·285 *g*.

Zusatz von Nitrobenzol	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Gewichtsprozente Benzol	Molekülprozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
1·925	64·7	26·6	44·4	75·5
5·679	55·4	22·8	36·6	60·5
9·024	49·0	20·2	30·7	52·5

d) Zusatz von *m*-Xylol zur Pikrinsäure—Phenol-Verbindung.

Menge der Pikrinsäure—Phenol-Verbindung: 27·222 *g*.

Zusatz von *m*-Xylol	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Gewichtsprozente Phenol	Molekülprozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
1·709	66·7	27·4	45·6	77·5
5·474	59·0	24·2	38·2	68·0
9·398	52·7	21·6	32·8	61·0

Wir sehen wieder, daß Xylol geringere Schmelzpunktserniedrigungen hervorruft als Nitrobenzol, *o*-Nitrophenol und Nitrotoluol, die ihrerseits annähernd gleiche Schmelzpunktserniedrigungen bewirken. Des Vergleiches halber wäre es von Interesse gewesen, auch die Wirkung von Zusätzen von Äthyl- und Amylalkohol zu prüfen. Doch mußte hier wie auch in den weiter untersuchten Fällen wegen des zu geringen Unterschiedes des Schmelzpunktes der Verbindung und des Siedepunktes des Zusatzes der Versuch unterbleiben.

c) Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin.

Von Hepp[1] war eine Verbindung $C_6H_2(NO_2)_3CH_3.C_{10}H_8$ vom Schmelzpunkt 98 bis 97° beschrieben worden. Die Aufnahme der Schmelzkurve bestätigte die Existenz dieser Verbindung. Bei 50 Molprozenten finden wir ein abgeflachtes Maximum der Schmelzkurve vom Schmelzpunkt 96·5°.

Tabelle 6.

Lösungsgleichgewicht zwischen Trinitrotoluol—Naphthalin.

a) **Zusatz von Naphthalin zu Trinitrotoluol.**

Menge Trinitrotoluol: 11·065 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozente Naphthalin	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	80·0
0·837	7·0	12·1	74·0
1·736	13·2	21·7	82·0
2·877	20·6	31·6	91·0
3·986	26·5	39·0	95·0
5·150	31·8	45·8	96·5
6·355	36·5	50·5	96·5
7·839	41·5	55·7	96·0
9·228	45·5	59·7	95·0

[1] Lieb. Ann., *215*, 379 (1882).

b) Zusatz von Trinitrotoluol zu Naphthalin.

Menge Naphthalin: 9·178 g.

Zusatz von Trinitrotoluol	Gewichts-prozente Naphthalin	Molekül-prozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	81
0·289	96·9	98·2	80·0
0·529	94·5	96·8	79·6
0·734	92·6	95·7	79·0
0·990	90·2	94·2	78·0
1·321	87·4	92·5	77·0
2·124	81·2	88·5	74·0
2·657	77·5	86·0	72·0
3·368	73·1	82·8	74·0
4·106	69·0	79·9	79·0
4·942	65·0	76·7	84·0
6·167	59·8	72·7	88·5
7·411	55·3	68·7	91·0
8·403	52·2	66·0	92·0
9·689	48·7	62·7	94·0

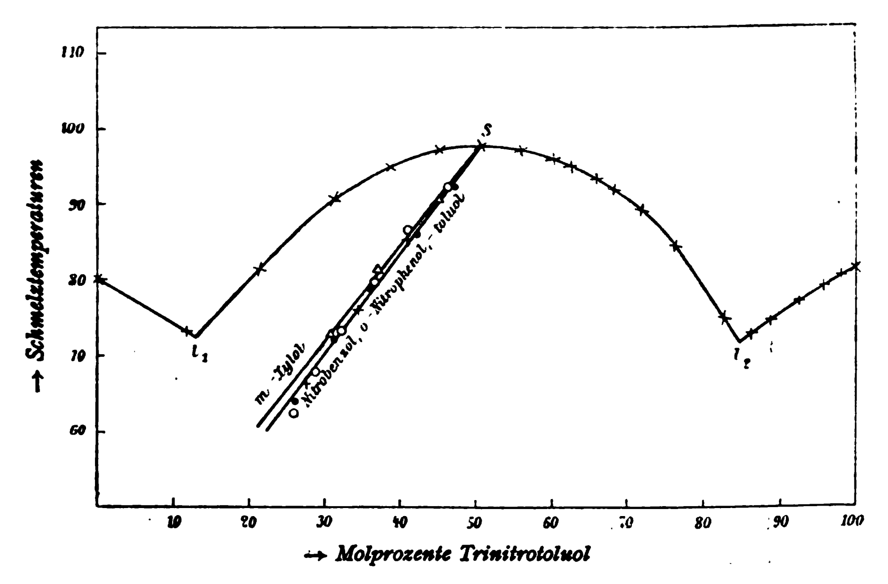


Fig. 6. Schmelzdiagramm von Gemengen von Trinitrotoluol und Naphthalin.

Bei 12 und 85 Molprozenten liegen die beiden eutektischen Punkte von einem Schmelzpunkte von 72 und 71°. Setzt man zu dieser Verbindung indifferente Stoffe, so sind, wie im Schmelzdiagramm zu sehen ist, die Schmelzpunktserniedrigungen durch verschiedene Stoffe nur wenig verschieden.

Tabelle 7.

a) Zusatz von Nitrotoluol zur Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin.

Menge der Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin: 10·570 g.

Zusatz von Nitrotoluol	Gewichtsprozente Naphthalin	Gewichtsprozente Nitrotoluol	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	36·1	0·0	50·0	96·5
0·593	34·2	5·3	46·7	92·5
1·619	31·3	13·3	41·8	86·5
3·215	27·6	23·3	35·9	79·0
5·073	24·4	32·4	30·8	72·2
7·585	21·0	41·8	25·9	64·0

b) Zusatz von *o*-Nitrophenol zur Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin.

Menge der Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin: 11·460 g.

Zusatz von *o*-Nitrophenol	Gewichtsprozente Naphthalin	Gewichtsprozente Nitrophenol	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	36·1	0·0	50·0	96·5
0·693	34·0	5·7	46·0	92·0
1·943	30·8	14·5	41·0	86·0
3·357	27·9	22·7	36·4	79·5
5·177	24·8	31·1	31·7	73·0
6·534	23·0	36·3	29·0	68·0
8·815	20·4	43·5	25·2	62·0

c) Zusatz von Nitrobenzol zur Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin.

Menge der Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin: 13·231 *g*.

Zusatz von Nitrobenzol	Gewichts-prozente Naphthalin	Gewichts-prozente Trinitrotoluol	Molekül-prozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	36·1	63·9	50·0	97·0
2·024	31·3	55·5	41·1	85·5
4·366	27·1	48·1	33·8	76·0
7·446	23·1	40·9	27·6	66·0
12·362	18·6	33·1	21·3	54·0

d) Zusatz von *m*-Xylol zur Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin.

Menge der Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin: 14·728 *g*.

Zusatz von *m*-Xylol	Gewichts-prozente Naphthalin	Gewichts-prozente Trinitrotoluol	Molekül-prozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	36·1	63·9	50·0	96·5
0·991	33·8	59·9	45·0	90·0
2·920	30·1	53·4	37·6	81·5
5·522	26·2	46·5	30·7	72·0

Es liegt daher nach den früher gemachten Voraussetzungen die Annahme nahe, daß diese Verbindung durch Lösungsmittel nur sehr wenig dissoziiert werden dürfte. Es nähert sich, wie wir im folgenden sehen werden, die durch Xylol bewirkte Schmelzpunktserniedrigung sehr dem theoretischen, aus der Schmelzwärme bestimmten Wert und in dem hier besprochenen Fall ist die durch die übrigen Zusätze bewirkte Schmelzpunktserniedrigung fast die gleiche, wie sie Xylol hervorruft.

d) Verbindung Pikrinsäure—Naphthalin.

Die Existenz dieser seit langem bekannten, von Fritzsche[1] und Bodewig[2] beschriebenen Verbindung vom Schmelzpunkt 149° bestätigte die Aufnahme eines Schmelzdiagramms von Gemischen ihrer beiden Komponenten.

Tabelle 8.

Lösungsgleichgewicht zwischen Pikrinsäure und Naphthalin.

a) Zusatz von Naphthalin zu Pikrinsäure.

Menge Pikrinsäure: 11·466 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Molekülprozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	122·5
0·598	95·0	91·4	112·5
1·341	89·8	83·1	124·0
2·050	84·6	75·4	135·0
3·027	79·3	68·2	142·0
4·164	73·3	60·5	145·0
5·492	67·7	53·9	147·0
7·057	61·8	47·5	147·0
10·003	53·3	39·1	146·0

b) Zusatz von Pikrinsäure zu Naphthalin.

Menge Naphthalin: 10·642 *g*.

Zusatz von Pikrinsäure	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Molekülprozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	80·0
0·815	7·0	4·0	78·5
1·940	15·2	9·1	104·5
2·783	21·2	13·1	115·0
3·701	25·9	16·3	123·5
4·639	30·3	19·5	130·0
5·800	35·4	23·4	135·0
7·243	40·4	27·5	140·0

1 Jahresb. für Chemie, 1859, 456.

2 Jahresb. für Chemie, 1857, 376.

c) Zusatz von Naphthalin zur Verbindung Pikrinsäure—Naphthalin.

Menge der Pikrinsäure—Naphthalin-Verbindung: 11·982 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichts-prozente Pikrinsäure	Molekül-prozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	63·3	49·1	147·0
0·438	61·3	47·0	147·0
0·991	58·5	44·1	147·0
1·844	55·1	40·7	146·0
2·911	51·0	36·8	145·0
3·684	48·4	34·4	144·0
5·053	44·7	31·1	142·0
6·511	41·1	28·0	140·0
7·794	38·4	25·8	137·5

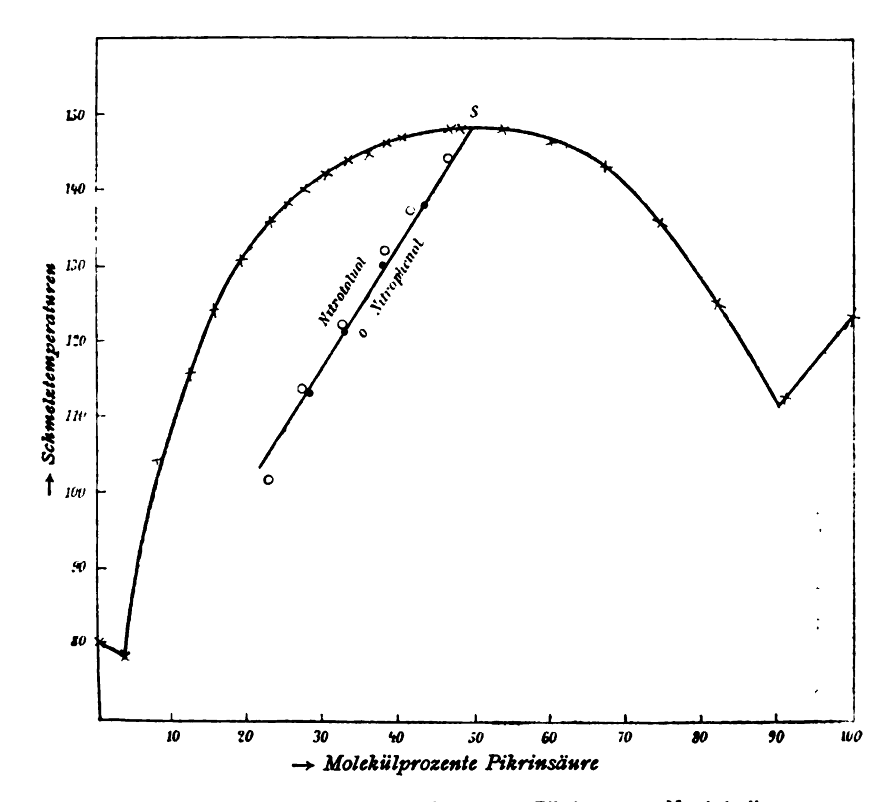


Fig. 7. Schmelzdiagramm von Gemengen Pikrinsäure—Naphthalin.

Das abgeflachte Schmelzpunktsmaximum von 147° lag bei 50 Molprozenten, die eutektischen Punkte sind bei 4 und 92 Molprozenten Pikrinsäure und zeigen einen Schmelzpunkt von 78 beziehungsweise 111°.

Nachdem diese Untersuchungen abgeschlossen waren, veröffentlichte Saposchnikow und Rdutlowsky[1] Untersuchungen über die Schmelzen der Pikrinsäure mit Naphthalin. Ihre Resultate zeigen den meinen gegenüber einige kleine Abweichungen. Genannte Autoren finden die eutektischen Punkte bei 12 und 91·4 Molprozenten Pikrinsäure vom Schmelzpunkte 77·5 und 115°. Auch finden sie das Schmelzpunktsmaximum um 2·5° höher.

Von indifferenten Stoffen konnte nur Zusatz von *o*-Nitrophenol und Nitrotoluol wegen des hohen Schmelzpunktes der Verbindung untersucht werden.

Tabelle 9.

a) **Zusatz von *o*-Nitrophenol zur Pikrinsäure—Naphthalin-Verbindung.**

Menge der Pikrinsäure—Naphthalin-Verbindung: 12·012 *g*.

Zusatz von *o*-Nitrophenol	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Gewichtsprozente *o*-Nitrophenol	Molekülprozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	64·1	0·0	50·0	147·5
1·499	57·0	11·1	43·1	138·0
2·954	51·5	19·7	38·0	130·0
4·965	45·4	29·2	32·7	121·0
7·289	39·9	37·8	28·1	113·0

[1] Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch., 35, p. 1073 (1904).

b) Zusatz von Nitrotoluol zur Pikrinsäure—Naphthalin-Verbindung.

Menge der Pikrinsäure—Naphthalin-Verbindung: 9·980 *g*.

Zusatz von Nitrotoluol	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Gewichtsprozente Nitrotoluol	Molekülprozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	64·1	0·0	50·0	147·5
0·524	61·0	5·0	46·8	144·0
1·403	56·2	12·3	42·2	137·5
2·131	52·9	17·6	39·1	132·0
4·143	45·3	29·3	32·5	121·0
6·683	38·4	40·1	26·7	110·5
9·171	33·4	47·9	22·7	102·0

Wie die Figur zeigt, wirken auch hier wie in den übrigen Fällen indifferente Stoffe stärker als eine der Komponenten und stetig erniedrigend, was gleichfalls auf inneren Zerfall im Schmelzen deutet.

e) Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin.

Diese Verbindung wurde von Würster und Roser[1] als Additionsprodukt von 2 Mol Nitrosodimethylanilin und 1 Mol Anilin in Form stahlblauer Nadeln beschrieben.

Die aufgenommene Schmelzkurve gab denn auch in der Tat dementsprechend bei einer Konzentration von 66 Molprozenten Nitrosodimethylanilin ein deutliches Schmelzpunktsmaximum von 93·0°. Seine deutliche Abflachung zeigte auch, daß die Verbindung im Schmelzen dissoziiert. Die beiden eutektischen Punkte liegen bei 2·5 und 90 Molprozenten Nitrosodimethylanilin und haben einen Schmelzpunkt von —10 und +75°.

[1] Ber. der deutschen chem. Gesellsch., *12*, 1824 (1885).

Tabelle 10.

Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosodimethylanilin und Anilin.

a) Zusatz von Anilin zu Nitrosodimethylanilin.

Menge Nitrosodimethylanilin: 9·150 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente Nitrosodimethylanilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	85·5
0·410	95·7	93·0	80·5
1·332	87·3	81·0	87·0
2·894	76·0	66·3	92·0
3·482	72·4	62·0	91·5
4·432	67·4	56·2	90·0
6·405	58·8	46·9	85·0
8·970	50·5	38·8	79·0
11·709	43·8	32·6	73·0
17·664	34·1	24·3	57·0
25·575	26·3	18·2	47·5

b) Zusatz von Nitrosodimethylanilin zu Anilin.

Menge Anilin: 8·714 g.

Zusatz von Nitrosodimethylanilin	Gewichtsprozente Nitrosodimethylanilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	—5·5
0·145	1·6	1·0	—7·0
0·362	4·0	2·5	—8·0
0·809	8·7	5·5	3·5
1·445	14·2	9·3	22·0
2·519	22·4	15·2	38·0
4·351	33·3	23·6	56·0

c) Zusatz von Anilin zu Nitrosodimethylanilin.

Menge Nitrosodimethylanilin: 9·919 *g*.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente Nitrosodimethylanilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	85·5
0·280	97·2	95·6	83·0
1·022	90·7	85·7	81·0
1·955	83·6	76·0	90·0
2·957	77·0	67·5	93·0
5·552	64·1	52·5	88·5

Tabelle 11.

a) Zusatz von Nitrobenzol zur Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin.

Menge der Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin: 9·714 *g*.

Zusatz von Nitrobenzol	Gewichtsprozente Nitrosodimethylanilin	Gewichtsprozente Nitrobenzol	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	76·3	0·0	66·6	93·0
1·663	65·2	14·6	56·3	82·0
3·060	58·1	24·0	50·0	76·0
5·274	49·5	35·3	42·2	68·0
7·293	43·6	42·9	37·1	61·0

b) Zusatz von *o*-Nitrophenol zur Nitrosodimethylanilin — Anilin-Verbindung.

Menge der Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin: 7·247 *g*.

Zusatz von *o*-Nitrophenol	Gewichtsprozente Nitrosodimethylamin	Gewichtsprozente *o*-Nitrophenol	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	76·3	0·0	66·6	93·0
0·207	74·3	2·8	65·1	91·3
0·639	70·1	8·1	61·5	88·0
1·640	62·2	18·4	54·9	82·2
2·540	56·5	26·2	50·2	76·5
3·720	50·4	34·0	44·9	70·0

c) Zusatz von *m*-Xylol zur Verbindung Nitrosodimethylanilin — Anilin.

Menge der Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin: 6·418 *g*.

Zusatz von *m*-Xylol	Gewichtsprozente Nitrosodimethylamin	Gewichtsprozente Anilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	76·3	23·7	66·6	93·0
7·433	62·4	19·3	52·2	81·0
3·212	50·9	15·8	41·2	72·0
6·763	37·2	11·5	28·9	62·0

Zusatz verschiedener indifferenter Stoffe wirkt in verschiedener Weise schmelzpunktserniedrigend. Wir haben hier, wie aus dem Schmelzdiagramm deutlich ersichtlich ist, den-

selben Fall wie bei der Verbindung Anilin—Phenol und Phenol—Pikrinsäure. Xylol mit niedriger Dielektrizitätskonstante erniedrigt den Schmelzpunkt am wenigsten.

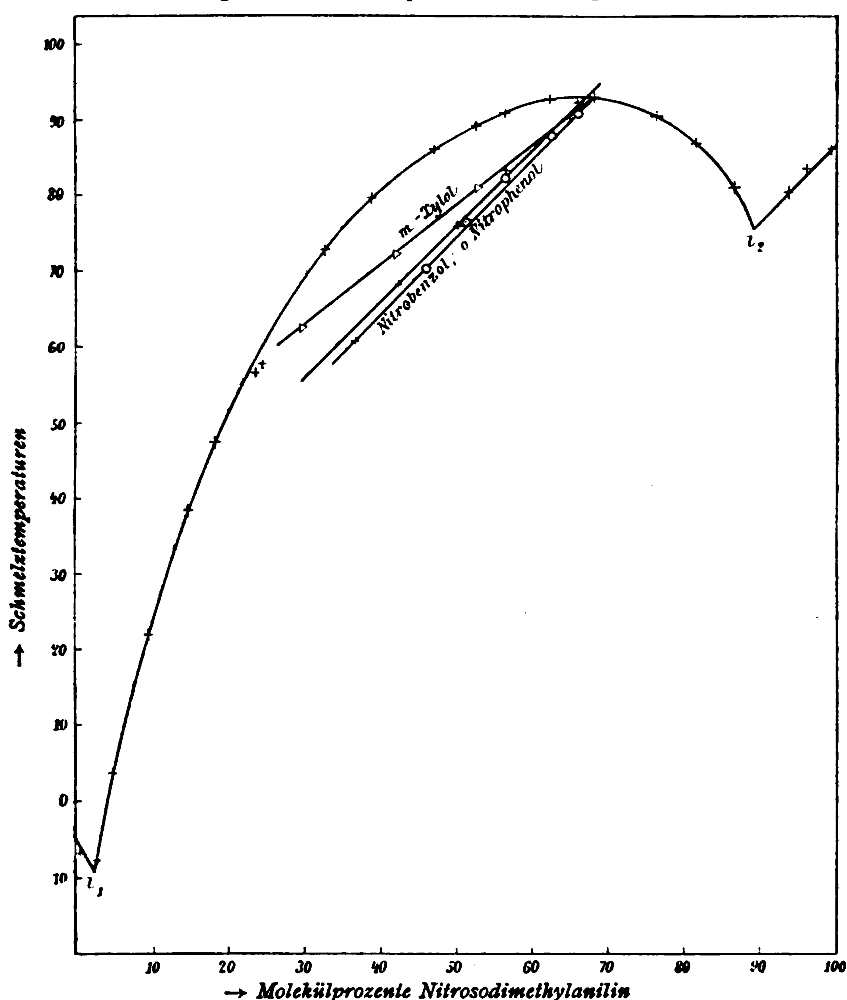


Fig. 8. Gleichgewicht zwischen Gemengen von Nitrosodimethylanilin und Anilin.

Wie aus den mitgeteilten Versuchen ersichtlich ist, kann man auf dem einfachen Wege durch Zusatz indifferenter Stoffe zu Verbindungen, die im Schmelzen dissoziieren, deren molekulare Schmelzpunktserniedrigung nicht ermitteln.

Man muß deshalb zur experimentellen Bestimmung der Schmelzwärme λ schreiten und Δ nach der van't Hoff'schen Formel $\Delta = \frac{2RT}{100\lambda}$ berechnen.

3. Bestimmung der Schmelzwärmen einiger additioneller Verbindungen.

a) Allgemeine Methode.

Eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Verbindung wurde in ein dünnwandiges, zylindrisches Glasgefäß von bekanntem Gewicht eingeschmolzen. Dieser so erhaltene Körper wurde in einem durch Dämpfe geeigneter siedender Flüssigkeiten auf konstante Temperatur erhaltenen Blechgefäße nacheinander auf drei verschiedene Temperaturen gebracht, von denen zwei über, eine unterhalb des Schmelzpunktes der betreffenden Substanz lag und jedesmal in ein mit zirka 380 cm^3 Wasser gefülltes Kalorimeter aus Messing gebracht und die Temperatursteigerung desselben beobachtet. Aus der Verbindung der ersten zwei Versuche ergab sich die spezifische Wärme im flüssigen Zustand, aus dem letzten Versuche die spezifische Wärme im festen Zustande nach der Formel $c = \frac{K.\delta}{\Delta.m}$, worin K den Wasserwert des Kalorimeters, δ die korrigierte Differenz der Anfangs- und Endtemperatur des Kalorimeters, Δ die Differenz der Anfangs- und Endtemperatur des erhitzten Körpers und m die angewandte Substanzmenge bedeutet. Die Temperaturablesung geschah mit einem in Zehntelgrade geteilten Thermometer, auf dem man die Hundertel noch schätzen konnte.

Durch die Beobachtung des Wärmeaustausches des Kalorimeters mit der Umgebung vor und nach dem Versuche wurde die Wärmezunahme des Kalorimeters in bekannter Weise korrigiert. Selbstverständlich ist, daß bei allen diesen Bestimmungen der Wert für die spezifische Wärme des den Körper einschließenden Glases mit 0·2 Kal. in Rechnung zu setzen ist. Die spezifische Schmelzwärme K ergibt sich dann aus der

Wärmemenge q, die von der Gewichtseinheit der angewandten Substanz bei der Abkühlung von einer über dem Schmelzpunkte t_s gelegenen Temperatur t_a bis zur Endtemperatur des Kalorimeters t_b abgegeben wird, nach der Formel

$$l = q - c_1(t_s - t_b) - c_2(t_a - t_s).$$

c_1 und c_2 bedeuten die spezifischen Wärmen der Verbindung im festen und im flüssigen Zustande. Durch Multiplikation der Werte für l mit dem Molekulargewicht erhalten wir die molekulare Schmelzwärme λ.

Die experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärme im festen Zustand ergab meist einen höheren Wert, als nach dem Kopp-Neumann'schen Gesetze zu erwarten gewesen wäre. Es nimmt die spezifische Wärme einen immer höheren Wert an, je näher die Temperatur, von der der zu untersuchende Körper auf die Kalorimetertemperatur abgekühlt wird, dem Schmelzpunkte liegt.

Der Grund hiefür liegt darin, daß der Stoff mit steigender Temperatur, allmählich dissoziierend, immer mehr erweicht und man bei der Bestimmung der spezifischen Wärme einen Wert mitmißt, der eigentlich in die Schmelzwärme hineingehört. Es ist daher richtiger, wenn man statt des experimentell gefundenen Wertes die nach dem Kopp-Neumann'schen Gesetz aus den spezifischen Wärmen der Bestandteile (für C = 1·8, H = 2·3, O = 4, N = 6·4) additiv berechnete spezifische Wärme zur Berechnung der Schmelzwärme verwendet.

b) Schmelzwärme der Verbindung Anilin—Phenol.

32·25 *g* Phenol—Anilin-Verbindung in einem Glaskörper von 14·20 *g* wurden durch Erhitzen in einem Ätherbade von 34·2° durch etwa 3 bis 4 Stunden auf konstante Temperatur gebracht und unter stetem Rühren im Kalorimeter abgekühlt. Sodann wurde der Versuch wiederholt, nachdem die Substanz im Schwefelkohlenstoffbad auf 46·03 und in einem Thermostaten auf 28·15° erhitzt worden war.

Nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht der Versuchsergebnisse.

Tabelle 12.

Nr.	Anfangstemperatur des erhitzten Körpers	Anfangstemperatur des Kalorimeters	Endtemperatur des Kalorimeters	Anstieg des Kalorimeters korrigiert	Pro 1 g Substanz abgegebene Wärmemenge	Spezifische Wärme im festen Zustande		Spezifische Wärme im flüssigen Zustande	Schmelzwärme λ
						beobachtet	berechnet		
1	46·03°	15·35°	19·06	3·99	46·39 Kal.	—	—	0·27 Kal. (1–5)	—
2	46·03	14·47	18·20	3·84	44·84 »	—	—		—
3	45·99	16·05	19·90	3·99	44·87 »	—	—		—
4	34·20	14·23	17·70	3·69	43·32 »	—	—		38·0
5	34·20	15·54	18·92	3·57	40·09 »	—	—		36·0
6	28·15	14·41	15·70	1·25	13·20 Kal.	1·056	0·331	—	—

Tabelle 13.

Nr.	Anfangstemperatur des erhitzten Körpers	Anfangstemperatur des Kalorimeters	Endtemperatur des Kalorimeters	Anstieg des Kalorimeters korrigiert	Pro 1 g Substanz abgegebene Wärmemenge	Spezifische Wärme im festen Zustande		Spezifische Wärme im flüssigen Zustande	Schmelzwärme λ
						beobachtet	berechnet		
1	46·03	15·72	16·80	1·025	11·95 Kal.	0·409 Kal.	0·292 Kal.	—	—
2	78·88	13·51	16·47	2·95	38·83 »	0·622 »	0·292 »	—	—
3	99·90	13·02	16·87	3·87	48·85 Kal.	—		0·414 Kal. (3–4)	22·7 Kal.
4	137·80	13·49	18·57	5·25	64·55 »	—			—

Die spezifische Schmelzwärme ergibt sich daher im Mittel zu 37 Kal., die molekulare zu 6170 Kal. Die Erniedrigung von 100 Molen durch Ersatz von 1 Mol. Fremdstoff berechnet sich nach der Van't Hoff'schen Formel zu 0·278°.

c) **Schmelzwärme der Verbindung Pikrinsäure—Phenol.**

25·93 *g* der Verbindung waren in einem Glasgefäße von 12·2 *g* eingeschlossen und wurden der Reihe nach durch mehrstündiges Erhitzen in einem durch Dämpfe von siedendem Schwefelkohlenstoff, Wasser und Xylol auf konstanter Temperatur erhaltenen Luftbade der Reihe nach auf 46·03°, 99·9° und 137·8° erhitzt und im Kalorimeter abgekühlt. Die Versuchsergebnisse sind aus Tabelle 13 ersichtlich.

In der zweiten Zeile (2) sind die Versuchsergebnisse verzeichnet, als 36·57 *g* in einem Glasgefäße von 10·0 *g* in einem Benzolbad auf 78·88° erhitzt und dann im Kalorimeter abgekühlt worden waren.

Hier zeigt es sich deutlich, daß die spezifische Wärme einen höheren Wert ergibt, wenn sie durch einen Abkühlungsversuch von einer höheren, dem Schmelzpunkte näher gelegenen Temperatur bestimmt wird, als wenn es durch Abkühlung von einer tieferen Temperatur geschieht. Dieses Verhalten legt den Gedanken nahe, den Temperaturkoeffizienten des Zerfalles fester additioneller Verbindungen zu bestimmen, worüber ich nächstens berichten will.

Die spezifische Schmelzwärme ergab sich zu 22·7 Kal., die molekulare Schmelzpunkterniedrigung $\Delta = 0 \cdot 401$.

d) **Schmelzwärme der Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin.**

Im Versuch α wurden 19·113 *g* der Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin in 12·99 *g* Glas eingeschmolzen, auf eine Temperatur von 99·5° durch Dämpfe siedenden Wassers gebracht und im Kalorimeter abgekühlt.

Zu Versuch β wurden 17·315 *g* der Verbindung in einem Glasgefäße von 12·608 *g*, nach dem Erhitzen im Toluolbad auf 111°, verwendet.

Die folgende Tabelle zeigt die Versuchsergebnisse.

Tabelle 14.

Nr.	Anfangstemperatur des erhitzten Körpers	Anfangstemperatur des Kalorimeters	Endtemperatur des Kalorimeters	Anstieg des Kalorimeters korrigiert	Pro 1 *g* abgegebene Wärmemenge	Spezifische Wärme im festen Zustand beobachtet	Spezifische Wärme im flüssigen Zustand	Schmelzwärme *l*
α	99·5	13·49	17·30	3·81°	64·0 Kal.	—	0·227	33·7 Kal.
β	111·0	18·28	21·71	3·49	66·5 »	—		
γ	—	—	—	—	—	0·374		

Die spezifische Wärme im festen Zustande wurde nach dem Kopp-Neumann'schen Gesetze berechnet. Die spezifische Schmelzwärme ergibt sich zu 33·7 Kal., die molekulare zu 1326 Kal.

Es berechnet sich die molekulare Schmelzpunktserniedrigung daraus zu 0·202°.

Mit der Kenntnis der Werte für die molekulare Schmelzpunktserniedrigung kann man nun an die Berechnung des Dissoziationsgrades der hier untersuchten Verbindungen in ihrer Schmelze gehen.

4. Bestimmung des Dissoziationsgrades von in der Schmelze dissoziierenden Verbindungen.

Behufs Bestimmung des Dissoziationsgrades in der Schmelze konstruiert man nach den experimentellen Daten beim Zusatz einer Komponente zur reinen Verbindung den anfänglichen Teil der Schmelzkurve, die man für Gemenge reiner Verbindung einerseits, einer ihrer Komponenten anderseits, also für Molekülprozente der zu untersuchenden Verbindung, berechnet. Vom Scheitelpunkte dieser Kurve *s*, der der reinen Verbindung von 100 Molprozenten und ihrem Schmelzpunkt entspricht, zeichnet

man die nach den im theoretischen Teile dargelegten Erörterungen berechneten Kurven für einige passende Dissoziationsgrade ein mit Berücksichtigung des aus der molekularen Schmelzwärme abgeleiteten Wertes der molekularen Schmelzpunktserniedrigung. Es sei die Art der Berechnung zunächst an dem Beispiele der Verbindung Phenol—Anilin besprochen.

Zusatz von Anilin zu 14·174 *g* Phenol—Anilin-Verbindung ergab:

Menge des zugesetzten Anilins	Molekülprozente der Verbindung Phenol—Anilin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	31·0
1·048	86·9	30·8
1·454	73·8	29·8
2·495	58·5	27·7

Aus diesen experimentellen Daten ergibt sich eine Kurve, wie sie in nachstehender Figur als *s*—*y* eingezeichnet ist. Vom

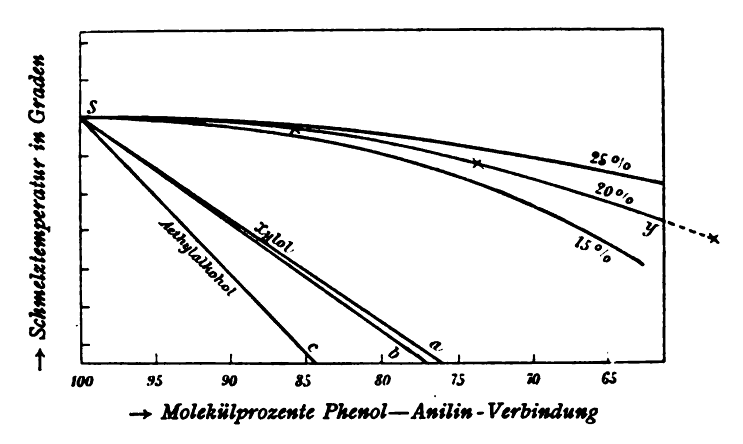


Fig. 9.

Punkte *s* aus zeichnet man nun die aus der Gleichgewichtsverschiebung durch Zusatz einer Komponente und dem oben ermittelten Werte der molekularen Schmelzpunktserniedrigung

in Phenol—Anilin (0·278°) berechneten Kurven für einen Dissoziationsgrad von 25, 20 und 15%. Wir sehen aus der Figur, daß die experimentell gefundene Kurve zwischen den einem Dissoziationsgrade von 25% und 15% entsprechenden Kurven liegt und sich mit der für einen Zerfall von 20% berechneten vollends deckt. Wir haben also ermittelt, daß die Verbindung Anilin—Phenol zu 20% in ihrer Schmelze in ihre Komponenten zerfällt.

Ferner ergibt sich hier eine schöne Bestätigung der Annahme über den Zerfall solcher Verbindungen durch Zusatz von — wie ich sie nannte — indifferenten Stoffen. Ich führte aus, daß diese Verbindungen durch deren Zusatz weitergehend dissoziiert werden und daher größere Gefrierpunktserniedrigungen geben, als theoretisch zu erwarten gewesen wäre. Stoffe mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstante, wie Xylol, wirken weniger dissoziierend als solche mit höherer, wie z. B Äthylalkohol. Die durch erstere hervorgerufene Schmelzpunktserniedrigung muß sich daher dem theoretischen Werte nähern, während letztere eine bedeutend stärkere Erniedrigung des Erstarrungspunktes bewirken müßten, als die Theorie es fordert. Die experimentellen Untersuchungen bestätigten dies, wie auch aus der Figur anschaulich zu ersehen ist.

Die Gerade *s—a* zeigt die theoretische Gefrierpunktserniedrigung an, wie sie sich aus der Schmelzwärme ergibt, *s—b* die durch Xylol, *s—a* die durch Äthylalkohol hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung.

Wir sehen, daß der aus der Gefrierpunktsdepression durch Xylol abgeleitete Wert der molekularen Schmelzpunktserniedrigung $\Delta = 0 \cdot 286$ dem theoretischen Werte von 0·278 ziemlich nahe kommt und nur um wenig größer ist, während Äthylalkohol infolge seiner relativ großen dissoziierenden Kraft eine bedeutend größere molekulare Schmelzpunktsdepression ergibt, zu $\Delta = 0 \cdot 379°$.

In der gleichen Weise ist der Dissoziationsgrad der Verbindung Pikrinsäure—Phenol zu bestimmen. Zusatz von Anilin zu 22·93 *g* Pikrinsäure—Phenol-Verbindung vom Schmelzpunkt 84·5° ergab:

Zusatz von Anilin	Molekülprozente Phenol—Pikrinsäure-Verbindung	Schmelzpunkt
0·230	96·6	84·5
0·881	87·7	84·3
1·461	81·7	84·0
2·166	75·0	83·5
3·201	67·0	82·8

In der beigegebenen Figur ist die experimentell ermittelte Schmelzkurve mit *sy* eingezeichnet.

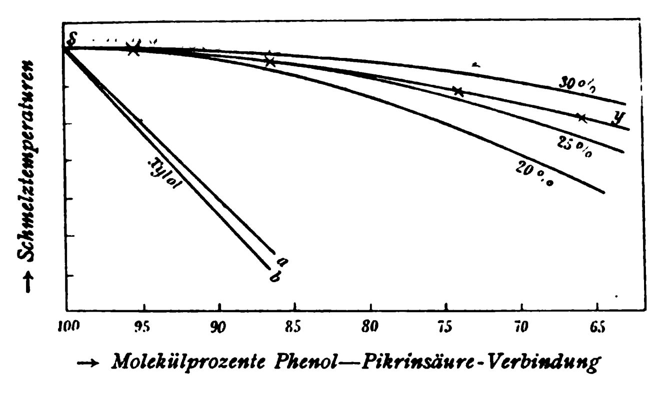


Fig. 10.

Unter Benützung der Tabelle I kann man die Werte von δ, die Schmelzpunktserniedrigung durch die zugesetzten Mole der einen Komponente, durch Multiplikation von y in Tabelle I mit 0·401°, dem aus der Schmelzwärme bestimmten Werte der molekularen Schmelzpunktserniedrigung, ermitteln. Vom Scheitelpunkte s aus sind die auf diesem Weg ermittelten theoretischen Schmelzkurven für Dissoziationsgrade von 20, 25 und 30%, eingezeichnet. Wir sehen, daß die experimentelle Kurve *sy* zwischen den einem Dissoziationsgrade von 30 und 25% entsprechenden Kurven etwas näher der letzteren liegt,

so daß man mittels Extrapolation mit ziemlicher Genauigkeit schließen kann, daß die Verbindung Phenol—Pikrinsäure in ihrer Schmelze zu 27 % in ihre Komponenten zerfällt.

Auch in diesem Fall ist zu sehen, daß die durch Zusatz von Xylol ermittelte molekulare Gefrierpunktserniedrigung von 0·432°, die durch die Gerade *sb* dargestellt ist, dem theoretischen, durch *sa* angedeuteten Werte 0·401° ziemlich nahe kommt und nur um weniges größer ist. Es zeigt dies eben auch hier die geringe dissoziierende Kraft des Xylols in solchen Fällen an.

Als drittes Beispiel wählte ich einen Fall, in dem die Verbindung in drei Moleküle zerfällt. Als geeignet hiezu erwies sich der im experimentellen Teile sub 2*e* untersuchte Fall Nitrosodimethylanilin—Anilin. 2 Moleküle Nitrosodimethylanilin treten mit 1 Molekül Anilin zu einer Verbindung zusammen, die dementsprechend in ihrer Schmelze in 3 Moleküle zerfällt.

Zusatz von Anilin zu 20·713 *g* dieser Verbindung vom Schmelzpunkte 92·7° ergab:

Zusatz von Anilin	Molekülprozente der Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin	Schmelzpunkt
0·282	94·6	92·7
0·906	81·1	92·3
1·695	74·3	91·8
2·842	63·2	90·8

Aus diesen Versuchsergebnissen läßt sich eine Schmelzkurve konstruieren, wie sie in Fig. 11 als Kurve *sy* eingezeichnet ist.

Zur Berechnung und Konstruktion der Kurven für bestimmte Dissoziationsgrade bedient man sich, wie im theoretischen Teil erörtert wurde, der für Zusatz von Anilin geltenden Gleichung

$$(x+a)x^2 = k(100-x),$$

in der $(x+a)$ die Anzahl Mole Anilin, x^2 Nitrosodimethylanilin und 100—x die undissoziierte Verbindung bedeutet. Die Auflösung der Gleichung nach x für einem Dissoziationsgrad von 30 und 20% entsprechenden Konstanten k und eine Reihe von Zusätzen ergab folgende, in der nachstehenden Tabelle zusammengestellten Werte.

Tabelle 15.[1]

D	k	a	x	y	δ
20	100·0	0	20·00	42·86	8·7
		6	18·32	42·75	8·6
		12	17·00	42·95	8·7
		18	15·79	43·69	8·8
		24	14·81	44·56	9·0
		30	13·99	45·55	9·2
		36	13·27	46·65	9·4
		48	12·10	48·95	9·9
30	385·71	0	30·00	54·97	11·3
		6	28·36	55·98	11·3
		12	26·64	55·47	11·2
		24	24·50	56·36	11·4
		36	26·61	56·81	11·5
		48	20·97	58·40	11·8

Die unter y verzeichneten Werte geben die in 100 Molen schmelzpunktserniedrigend wirkenden Mole an. Durch Multiplikation mit 0·202, dem Werte der molekularen Schmelzpunktsdepression für die Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin, erhält man dann die durch Zusatz einer unter a verzeichneten gewissen Anzahl Molen Anilin bewirkte Schmelzpunktserniedrigung δ.

[1] Die Berechnung dieser Tabelle verdanke ich Herrn cand. chem. A. Žitek, dem ich an dieser Stelle meinen besten Dank hiefür sagen möchte.



Man kann nun aus diesen Daten in ganz analoger Weise die theoretisch berechneten Kurven konstruieren. In Fig. 11 sind von *s* aus die Kurven für einen Dissoziationsgrad von 30 und 20% eingezeichnet. Die experimentelle Kurve liegt noch etwas unterhalb der letzteren.

Wir können daher mit ziemlicher Genauigkeit der Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin in ihrer Schmelze einen Dissoziationsgrad von etwa 15% zuschreiben. Erwähnt sei, daß auch hier die durch Xylol bewirkte molekulare Schmelzpunktserniedrigung (*s*—*b*) von 0·258° etwas größer ist, als dem theoretischen Werte 0·202° (*s*—*a*) entspricht.

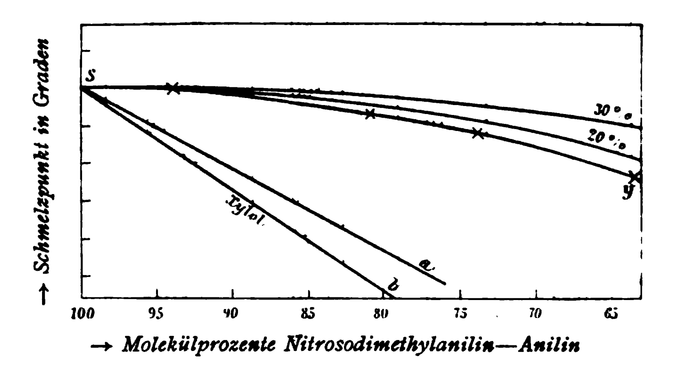


Fig. 11.

Es ist also auf dem in vorstehenden Darlegungen mitgeteilten Wege möglich, den Grad des Zerfalles von Verbindungen in ihrer Schmelze zu ermitteln. Damit ist uns ein wertvolles Hilfsmittel in die Hand gegeben, einen Schluß auf den Beständigkeitsgrad solcher Verbindungen und damit auf die Affinität ihrer Komponenten zu ziehen, worüber ich weiterhin berichten werde.

Zusammenfassung.

1. Der Grad der Abflachung des Maximums der Schmelzkurve von zwei eine Verbindung liefernden Komponenten hängt von dem Grade des inneren Zerfalles dieser Verbindung in der Schmelze ab. Es hat dies seinen Grund in der Gleichgewichts-

verschiebung, die durch Zusatz einer Komponente zu der teilweise in ihrer Schmelze zerfallenen Verbindung nach:

$$(A+a)B \rightleftarrows k\,\widehat{AB}$$

vor sich geht. [$(A+a)$ Menge der einen, B der andern Komponente, $\widehat{AB}$ undissoziierte Verbindung.] Man kann aus dieser Gleichgewichtsverschiebung den Gang der Schmelzkurven für eine Reihe von Dissoziationsgraden bestimmen, wenn man den Wert der molekularen Schmelzpunktserniedrigung in der reinen undissoziierten Verbindung kennen würde.

2. Es wird gezeigt, daß man dieselbe durch Zusatz indifferenter, am Gleichgewicht unbeteiligter Stoffe erfahren könnte, wenn diese nicht als

3. Lösungsmittel wirkten, welche die Verbindung weitergehend dissoziieren würden. Es hat den Anschein, wie wenn deren dissoziierende Kraft mit der Größe der Dielektrizitätskonstante steigen würde.

4. Der einzige Weg, die molekulare Schmelzpunktserniedrigung der undissoziierten Verbindung zu ermitteln, ist der der Ableitung aus der molekularen Schmelzwärme. Es wurde dieselbe deshalb von den als Beispiel gewählten Verbindungen: Phenol—Anilin, Phenol—Pikrinsäure und Nitrosodimethylanilin bestimmt.

5. Durch Vergleich der experimentell gefundenen Schmelzkurve zwischen reiner Verbindung und einer ihrer Komponenten mit den theoretisch berechneten wurde der Dissoziationsgrad der genannten drei Verbindungen zu 20%, 27% beziehungsweise 15% ermittelt.

Nebenher sei bemerkt, daß auch gezeigt wurde, daß entgegen den Literaturangaben die Verbindung zwischen Pikrinsäure und Phenol zwischen je 1 Molekül beider Komponenten und nicht 2 Molekülen Pikrinsäure und 1 Molekül Phenol existiert.

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte I.

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 14 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Gelegentlich meiner Untersuchungen über Stoffe, die im Schmelzen der Dissoziation unterliegen, suchte ich nach geeigneten Beispielen und nahm zu diesem Zweck eine Reihe von Schmelzdiagrammen zweier Komponenten auf, die nach Literaturangaben additionelle Verbindungen geben sollen oder von denen ihrer Natur und gegenseitigen Affinität diese Eigenschaft zu erwarten war. Zunächst untersuchte ich da die Lösungsgleichgewichte zwischen Naphthalin und verschiedenen Polynitroderivaten des Benzols, Toluols und Phenols einerseits, zwischen Anilin und diesen Polynitrokörpern andrerseits.

Abgesehen davon, daß alle hier nachgewiesenen additionellen Verbindungen, wie die Abflachung des ihnen zukommenden Schmelzpunktmaximums ergibt, unter teilweisem inneren Zerfall schmelzen, ist die bemerkenswerte, wenn auch leicht verständliche Tatsache zu beobachten, daß mit steigender Anzahl der Nitrogruppen im allgemeinen die Neigung zur Bildung sogenannter »additioneller Verbindungen« zunimmt.

Angewandt wurden Nitroderivate von Benzol, Toluol und Phenol.

Es ergab sich, daß das den Verbindungen der Trinitroderivate sowohl mit Anilin als auch mit Naphthalin zukommende

Stück der Schmelzkurve den allergrößten Teil derselben ausmacht.

Diese Verbindungen bestehen also, wie wir sagen wollen, »über ein großes Intervall« der Schmelzkurve. Auch zeigen sie ein nur relativ gering abgeflachtes Maximum der Schmelzkurve und sind daher nach den von mir loc. cit. gegebenen Erörterungen relativ nur wenig in der Schmelze in ihre Komponenten gespalten.

Die analogen Dinitroderivate hingegen geben Verbindungen, denen ein ungleich kleinerer Teil der Schmelzkurve, also ein geringeres »Beständigkeitsintervall« zukommt. Das Maximum der Schmelzkurve erscheint in diesen Fällen ungleich stärker abgeflacht, als es bei den entsprechenden Trinitroderivaten der Fall ist. Es sind daher die Dinitroderivate jedenfalls in der Schmelze stärker dissoziiert als die analogen Trinitrokörper.

Einen äußerst interessanten Fall bietet das Gleichgewicht zwischen Dinitrobenzol und Naphthalin dar. Es realisiert, wie im experimentellen Teil an der Schmelzkurve Fig. 6 zu sehen ist, den von mir loc. cit. theoretisch erörterten Fall, daß der einer Verbindung, die in ihrer Schmelze weitgehend in ihre Komponenten zerfällt, angehörende Teil der Schmelzkurve annähernd durch eine Gerade gegeben ist, welche die beiden von der Theorie zwischen der Verbindung und ihren beiden Komponenten geforderten eutektischen Punkte verbindet. Wir erhalten in der Schmelzkurve also das gleiche Bild, als ob die Gemenge der beiden Komponenten, Dinitrobenzol und Naphthalin im besprochenen Falle, von Zusammensetzungen zwischen den beiden eutektischen Punkten isomorphe Mischungen bilden würden.

Zum Unterschiede seien derartige Fälle als Fälle »pseudoisomorpher Mischungen« bezeichnet.

Die Mononitroderivate geben weder mit Anilin noch mit Naphthalin Verbindungen; das Bild der Schmelzkurve ist in diesen Fällen das normale, annähernd zweier sich in einem eutektischen Punkt schneidender Geraden.

Eine Ausnahmestellung unter den untersuchten Dinitrokörpern nimmt das 1, 2, 4-Dinitrotoluol ein. Während dieses sowohl mit Naphthalin als Dinitrobenzol mit Anilin additionelle

Verbindungen liefern, ist dies zwischen Anilin und Dinitrotoluol nicht der Fall.

Im allgemeinen bestätigen die Versuchsergebnisse die naheliegende Annahme, daß die Neigung, additionelle Verbindungen zu bilden, mit dem Unterschiede zwischen positivem und negativem Charakter der Komponenten sich steigert. Es geben Trinitrokörper mit Naphthalin Verbindungen von höherem Beständigkeitsgrad als die entsprechenden Dinitrokörper, während den Mononitrokörpern die Neigung zur Bildung additioneller Verbindungen überhaupt fehlt.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Lösungsgleichgewichten zwischen Anilin und Polynitrokohlenwasserstoffen. Trinitrokörper geben mit Anilin Verbindungen, die sich noch durch geringere Abflachung des Schmelzpunktmaximums und größeres Beständigkeitsintervall auszeichnen als die analogen Verbindungen mit Naphthalin. Erstere zeigen daher größere Beständigkeit, was mit dem ungleich positiveren Charakter des Anilins gegenüber dem Naphthalin im Einklange steht.

Die untersuchten Dinitroderivate geben entsprechend ihrem schwächer negativen Charakter — das Dinitrotoluol mit Anilin ausgenommen — Verbindungen von geringerem Beständigkeitsgrade, d. h. stärkerem Zerfall in ihrer Schmelze als die entsprechenden Trinitroderivate.

Auch mit Anilin geben die Mononitrokörper keine additionellen Verbindungen.

Eine eigentümliche Stellung nimmt, wie erwähnt, das Dinitrotoluol ein, indem es mit Anilin keine Verbindung liefert, während Dinitrobenzol mit Anilin zu einer solchen zusammen tritt. Es läge zur Erklärung dieses Umstandes die Annahme nahe, daß infolge des Eintrittes der Methylgruppe das Dinitrotoluol einen positiveren Charakter annimmt als das Dinitrobenzol und infolge des hiedurch bedingten geringeren Unterschiedes zwischen positivem und negativem Charakter der Komponenten die Neigung zur Bildung additioneller Verbindungen aufgehoben wird. Es zeigen nämlich die Verbindungen der Nitroderivate des Toluols im allgemeinen eine geringere Beständigkeit als die analogen des Benzols. Gegen diese Erklärung spricht aber die Tatsache, daß Naphthalin,

das ja einen ungleich schwächer positiven Charakter als das Anilin besitzt, mit beiden Dinitrokörpern additionelle Verbindungen liefert.

Es sind neben der Stärke des positiven und negativen Charakters der Komponenten jedenfalls noch andere Faktoren maßgebend, die ihre Neigung, additionelle Verbindungen zu liefern, beeinflussen.

So dürfte vor allem auch die Stellung der Substituenten in den Komponenten von Einfluß sein, worauf auch Untersuchungen hindeuten, die bereits im Gange sind und über deren Resultat ich nächstens berichten will.

Experimenteller Teil.

Die Methode der Aufnahme der im folgenden mitgeteilten Schmelzdiagramme war die bekannte, von mir in der früher zitierten Arbeit besprochene. Zu der einen reinen Komponente wurde allmählich die zweite in kleinen Portionen zugesetzt und nach jedesmaligem Zusatz durch wechselseitiges Schmelzen und Erstarrenlassen der Schmelzpunkt ermittelt, wobei die verschiedenen Bestimmungen um höchstens 0·5° differierten. Die Temperaturablesung erfolgte mit einem in ganze Grade geteilten Thermometer, auf dem die Zehntel noch zu schätzen waren. Die auf diese Weise erreichte Genauigkeit genügte vollends zur Konstruktion der mitgeteilten Zustandsdiagramme.

I. Gleichgewichte zwischen Naphthalin und Polynitroderivaten des Benzols, Toluols und Phenols.

Das für nachstehende Zwecke angewandte Naphthalin wurde durch Sublimation gereinigt, bis es einen konstanten Schmelz-, beziehungsweise Erstarrungspunkt besaß. Auf denselben Reinheitsgrad wurden auch die angewandten Tri-, Di- und Mononitroderivate des Benzols, Toluols und Phenols gebracht, teilweise durch Umkristallisieren aus Alkohol, teilweise durch fraktionierte Destillation.

1. Gleichgewicht zwischen α-Trinitrotoluol und Naphthalin.

Die Gleichgewichtsverhältnisse dieser beiden Stoffe wurden bereits in meiner Arbeit über das »Schmelzen dissoziierender Stoffe« mitgeteilt und sei hier nur kurz wiederholend erwähnt, daß das Schmelzdiagramm bei 50 Molekülprozenten ein mäßig abgeflachtes Maximum von einem Schmelzpunkt von 96·5° und zwei eutektische Punkte bei 12 und 85 Molekülprozenten vom Schmelzpunkt 72 beziehungsweise 71° aufweist.

α-Trinitrotoluol und Naphthalin bilden daher, wie auch von Hepp[1] mitgeteilt wurde, eine additionelle Verbindung. Entsprechend der Abflachung des Schmelzpunktmaximums ist sie, wenn auch in nicht allzu starkem Maße, in ihre Komponenten zerfallen und besteht über einen relativ großen Teil der Schmelzkurve von 12 bis 85 Molekülprozenten Trinitrotoluol.

Es kommt der Verbindung Trinitrotoluol-Naphthalin daher ein Beständigkeitsintervall von 73 Molekülprozenten zu.

2. Gleichgewicht zwischen 1,2,4-Dinitrotoluol und Naphthalin.

Von Hepp wurde eine Verbindung dieser beiden Stoffe in molekularem Verhältnis beschrieben, deren Existenz die Aufnahme eines Schmelzdiagramms auch bestätigte (siehe Tabelle 1 und Fig. 1).

Wie aus der Schmelzkurve ersichtlich ist, findet sich bei 50 Molekülprozenten ein merklich abgeflachtes Maximum von einem Schmelzpunkt von 59°.

Bei 28 Molekülprozenten liegt der eutektische Punkt zwischen Dinitrotoluol und der Verbindung Dinitrotoluol-Naphthalin von einem Schmelzpunkt von 53°, bei 69 Molekülprozenten Naphthalin der eutektische Punkt zwischen Naphthalin und der Verbindung vom Schmelzpunkt von 56°.

Das Maximum der Schmelzkurve, das der Verbindung Dinitrotoluol-Naphthalin entspricht, zeigt eine merklich stärkere Abflachung, als dies bei der Verbindung Trinitrotoluol-Naphthalin der Fall ist, was auf geringere Beständigkeit der ersteren in der Schmelze hindeutet. Der der Verbindung angehörige Teil

---

[1] Liebig's Annalen, *215*, 379.

Tabelle 1.

Gleichgewicht zwischen Dinitrotoluol und Naphthalin.

a) Zusatz von Naphthalin zu Dinitrotoluol.

Menge Dinitrotoluol: 10·717 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichts-prozente Naphthalin	Molekül-prozente Naphthalin	Schmelz-punkt
0·000	0·0	0·0	71·5
0·466	4·2	5·8	68·0
1·488	12·2	16·5	62·5
2·422	16·8	22·4	58·0
3·733	25·8	33·1	57·0
4·617	30·1	38·0	58·0
6·264	36·9	44·7	60·0
8·746	45·0	53·8	60·0
10·738	50·1	58·8	59·0
13·444	55·6	64·0	58·0

b) Zusatz von Dinitrotoluol zu Naphthalin.

Menge Naphthalin: 10·869 *g*.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichts-prozente Naphthalin	Molekül-prozente Naphthalin	Schmelz-punkt
0·000	100·0	100·0	80·5
0·932	92·1	94·2	78·0
2·630	80·5	85·5	72·0
4·920	68·8	75·9	65·0
6·619	62·1	70·0	58·5
10·198	51·6	59·5	59·0
14·018	43·7	52·5	60·0

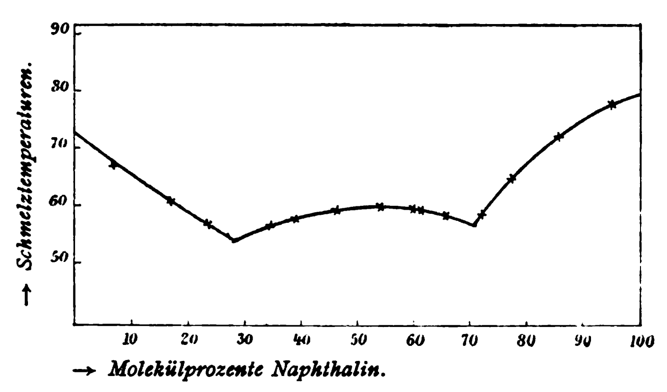


Fig. 1. Schmelzdiagramm von Gemengen von Dinitrotoluol und Naphthalin.

der Schmelzkurve umfaßt in diesem Falle auch ein geringeres Intervall, von 28 bis 69 Molekülprozenten, also nur 41 Molekülprozente.

3. Gleichgewicht zwischen Nitrotoluol und Naphthalin.

Die Bestimmung des Lösungsgleichgewichtes dieser beiden Stoffe ergab, daß zwischen ihnen keine Verbindung existiert. Das Bild der Schmelzkurve ist das normale zweier sich schneidender, annähernd gerader Linien mit einem eutektischen Punkt von einer Zusammensetzung von 38 Molekülprozenten Nitrotoluol und 62 Molekülprozenten Naphthalin und einem Schmelzpunkt von 27°.

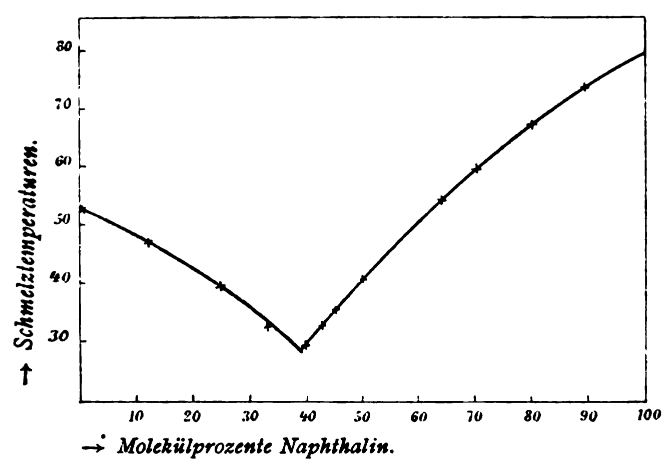


Fig. 2. Schmelzdiagramm von Gemengen von Nitrotoluol und Naphthalin.

Tabelle 2.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und Nitrotoluol.

a) Zusatz von Nitrotoluol zu Naphthalin.

Menge Naphthalin: 8·751 *g*.

Zusatz von Nitrotoluol	Gewichtsprozente Naphthalin	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	80·5
1·157	88·3	89·0	75·0
2·439	78·2	79·3	68·5
3·930	69·0	70·5	61·0
5·528	61	62·9	55·0
7·594	53·5	56·5	47·0
9·496	47·9	49·7	42·0
11·902	42·4	44·1	36·0
14·422	37·8	39·4	29·0

b) Zusatz von Naphthalin zu Nitrotoluol.

Menge Nitrotoluol: 8·223 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozente Naphthalin	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	52·0
0·986	10·7	11·4	46·0
2·270	21·5	22·8	39·0
3·716	31·1	32·6	32·0
5·423	39·7	41·4	32·5

4. Gleichgewicht zwischen Trinitrobenzol und Naphthalin.

Hepp hatte loc. cit. die Existenz von einer Verbindung zwischen je einem Molekül Trinitrobenzol und Naphthalin beschrieben. Die Schmelzkurve von wechselnden Gemengen dieser beiden Stoffe gab denn auch dementsprechend ein Maximum bei einer Zusammensetzung von 50 Molekülprozenten und einem Schmelzpunkt von 151°, neben zwei eutektischen Punkten. Von diesen lag der eine, der zwischen Trinitrobenzol und der Verbindung besteht, bei einer Zusammensetzung von 12 Molekülprozenten Trinitrobenzol und 88% Naphthalin und hatte einen Schmelzpunkt von 114°, der andere zwischen der Verbindung Trinitrobenzol-Naphthalin und Naphthalin bei 8% Naphthalin und 92 Molekülprozenten Trinitrobenzol und besaß einen Schmelzpunkt von 77°. Die Verbindung zeigt daher ein beträchtliches Beständigkeitsintervall von 80 Molekülprozenten, das also noch größer ist als das der entsprechenden Trinitrotoluolverbindung.

Tabelle 3.

Lösungsgleichgewicht zwischen Trinitrobenzol und Naphthalin.

a) **Zusatz von Trinitrobenzol zu Naphthalin.**

Zusatz von Trinitrobenzol	Gewichtsprozente Naphthalin	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
α) Menge Naphthalin: 12·418 *g*			
0·000	100·0	100·0	81·0
0·625	95·2	97·1	79·5
1·104	91·9	94·9	78·0
1·740	87·7	92·3	90·0

Zusatz von Trinitrobenzol	Gewichtsprozente Naphthalin	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
β) Menge Naphthalin: 9·474 *g*			
2·059	82·2	87·3	108·0
2·745	77·5	85·2	118·0
3·845	71·1	80·3	129·0
5·143	64·8	75·4	136·5
6·318	60·0	71·3	141·0
7·356	56·3	68·2	145·0
8·748	52·0	64·4	147·5
10·087	48·4	61·0	149·0
11·292	45·6	58·3	150·5
12·216	43·7	56·4	150·8

***b)* Zusatz von Naphthalin zu Trinitrobenzol.**

Menge Trinitrobenzol: 10·108 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozente Naphthalin	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	122·0
0·182	1·8	2·9	120·0
0·563	5·3	8·5	116·0
1·292	11·3	17·5	128·0
2·257	18·1	26·9	140·5
3·272	24·4	35·1	146·5
5·183	33·9	46·0	151·0
7·153	41·4	54·1	151·0
10·092	50·0	62·5	148·5

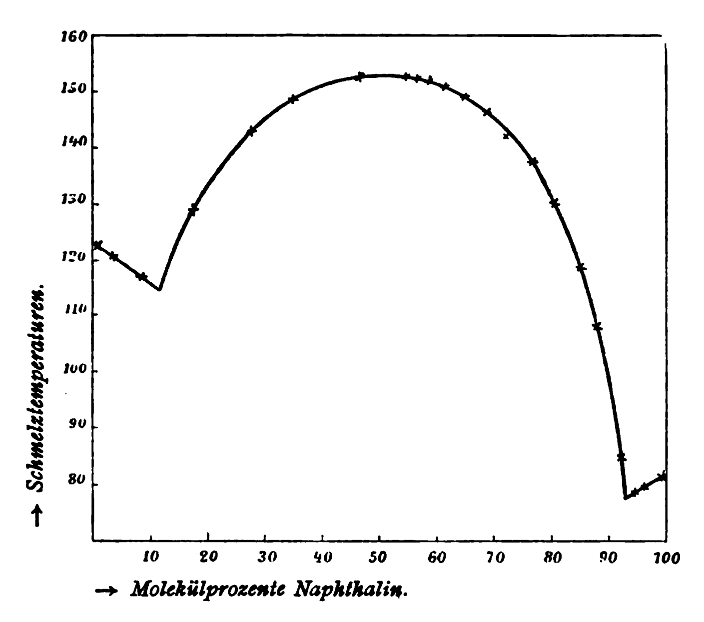


Fig. 3. Schmelzdiagramm von Naphthalin-Trinitrobenzolgemischen.

Ebenso zeigt das ersterer Verbindung zukommende Schmelzpunktsmaximum eine etwas geringere Abflachung, was auf einen höheren Beständigkeitsgrad der Verbindung Trinitrobenzol-Naphthalin hindeutet, als er der analogen Trinitrotoluolverbindung zukommt.

5. Gleichgewicht zwischen *m*-Dinitrobenzol und Naphthalin.

Hepp hatte eine Verbindung von *m*-Dinitrobenzol und Naphthalin beschrieben. Die Aufnahme des Schmelzdiagramms (Fig. 4) ergab ein äußerst interessantes Bild. Der zwischen einer Zusammensetzung von 40 und 55·5 Molekülprozenten Dinitrobenzol liegende Teil der Schmelzkurve stellt annähernd eine Gerade dar, die die beiden Punkte e_1 und e_2 verbindet; für den ersten Anblick hat es den Anschein, als ob innerhalb dieses Intervalles isomorphe Mischungen bestünden, deren Eigenschaften — in diesem Falle der Schmelzpunkt — sich additiv aus ihren Komponenten, als welche Gemenge von 40 und 58 Molekülprozenten Dinitrobenzol beziehungsweise 60 und

Tabelle 4.

Lösungsgleichgewicht zwischen Napthalin und Dinitrobenzol.

a) Dinitrobenzolzusatz zu Naphthalin.

Menge Naphthalin: 12·184 *g*.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprozente Dinitrobenzol	Molekülprozente Dinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	80·6
0·521	4·1	3·2	78·5
1·568	11·4	8·9	75·0
2·445	15·3	12·1	72·5
4·125	25·3	20·5	67·5
5·130	29·6	24·3	64·2
6·103	33·4	27·6	61·3
8·252	40·3	34·0	56·3
9·940	44·9	38·3	52·0 [1]
12·190	50·0	43·3	50·8 [2]

b) Naphthalinzusatz zu Dinitrobenzol.

Menge Dinitrobenzol: 12·120 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozente Dinitrobenzol	Molekülprozente Dinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	87·5
0·609	95·3	93·9	83·0
1·289	90·3	87·5	79·0
2·125	85·2	78·9	75·0
3·621	77·1	72·0	66·5
4·703	72·1	66·1	60·0
6·231	66·1	59·9	53·0
7·660	61·1	54·4	50·4
9·233	56·8	50·0	50·8
11·133	52·2	45·4	50·4
14·328	45·8	39·2	51·8
17·448	41·7	35·3	55·5

[1] Während des Gefrierenlassens sank der Schmelzpunkt allmählich, um bei 50·3 konstant zu bleiben.

[2] Während des Gefrierenlassens blieb das Thermometer konstant bei 50·8°.

c) **Zusatz von Dinitrobenzol zu Naphthalin.**

Menge Naphthalin: 8·932 *g*.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprozente Dinitrobenzol	Molekülprozente Dinitrobenzol	Schmelzpunkt
7·152	44·7	38·1	51·7
8·348	48·6	41·9	50·4
8·892	50·0	43·3	50·5
9·585	53·1	46·3	50·6
11·039	55·3	49·1	50·8
12·473	58·4	51·7	50·8
14·546	62·1	55·5	50·6
15·849	64·1	57·7	50·5

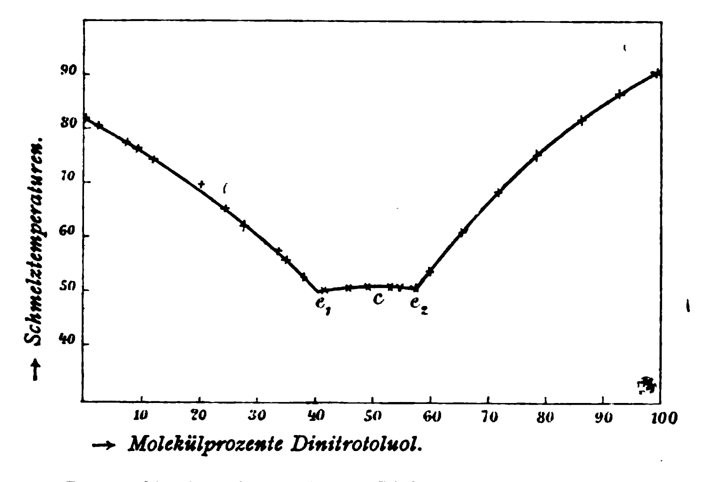


Fig. 4. Gleichgewicht zwischen Dinitrotoluol und Naphthalin.

42·0 Molekülprozente Naphthalin, beide vom Schmelzpunkt 50·3 und 50·5 fungieren. Genauere Messungen zeigten aber, daß der zwischen beiden Punkten e_1 und e_2 liegende, einer Zusammensetzung von 50 Molekülprozenten der beiden Komponenten dieses Gleichgewichtes entsprechende Punkt *c* einen konstanten Schmelzpunkt von 50·8° besitzen. Gemenge, die

sowohl mehr Dinitrobenzol als auch Naphthalin enthalten, also zwischen c und e_2 beziehungsweise zwischen c und e_1 liegen, zeigen etwas niedrigere Schmelzpunkte, die aber beim weiteren Gefrierenlassen nicht konstant bleiben, sondern allmählich bis zu Werten von 50·5 und 50·3° sinken und erst dann konstant bleiben. Wir haben es hier unzweifelhaft mit einer Verbindung zwischen *m*-Dinitrobenzol und Naphthalin zu tun, der der bei c liegende Schmelzpunkt von 50·8° zukommt; bei e_1 und e_2 liegen die eutektischen Punkte zwischen der Verbindung und Naphthalin einerseits, *m*-Dinitrobenzol andrerseits. Die Verbindung ist in ihrer Schmelze weitgehend in ihre Einzelnbestandteile gespalten, wie das enorm abgeflachte Maximum der Schmelzkurve andeutet und besteht nur über das geringe Intervall von 18·0 Molekülprozenten, so daß es dazu kommt, daß der der Verbindung Dinitrotoluol-Naphthalin angehörige Teil der Schmelzkurve annähernd das Bild einer Geraden gibt.

Da auf diese Weise leicht isomorphe Mischungen vorgetäuscht werden können, habe ich derartige Fälle mit dem Namen pseudoisomorpher Mischungen belegt.

6. Gleichgewicht zwischen Mononitrobenzol und Naphthalin.

Die Aufnahme der Schmelzkurve von wechselnden Gemengen der beiden Stoffe zeigte, daß eine Verbindung zwischen Nitrobenzol und Naphthalin nicht existiert (siehe Tabelle 5 und Fig. 5).

Es konnte nur ein eutektischer Punkt e einer Zusammensetzung von 14 Molekülprozenten Naphthalin und 86 Molekülprozenten Nitrobenzol vom Schmelzpunkt —6·8 nachgewiesen werden. Gleichwohl deutet die starke Krümmung der Löslichkeitskurve des Naphthalins darauf hin, daß zwischen den beiden Stoffen eine gewisse Attraktion sich bemerkbar machen dürfte.

Bemerkt sei hier nur kurz, daß in diesem Falle wie auch weiterhin, außer wo ausdrücklich anders bemerkt, die unterhalb 0° liegenden Schmelz- beziehungsweise Erstarrungspunkte durch Einbringen des Gefäßes mit der Schmelze in Eis-Kochsalzkältemischung bestimmt wurden.

Tabelle 5.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und Nitrobenzol.

a) **Nitrobenzol; Zusatz von Naphthalin.**

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozente Naphthalin	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
α) Menge Nitrobenzol: 12·316 *g*			
0·000	0·0	0·0	+ 3·0
0·573	4·4	4·3	+ 1·0
1·247	9·2	8·9	— 2·0
2·259	15·5	15·0	— 3·5
3·492	22·1	21·4	+12·0
4·591	27·1	26·4	+19·0
6·796	35·6	34·7	+30·0
β) Menge Nitrobenzol: 9·396 *g*			
5·785	38·1	37·2	34·0
7·326	43·8	42·9	40·0
8·993	48·9	47·9	45·0
10·685	53·2	52·2	49·0
13·650	59·2	58·3	54·0

b) **Naphthalin; Zusatz von Nitrobenzol.**

Menge Naphthalin: 8·654 *g*.

Zusatz von Nitrobenzol	Gewichtsprozente Naphthalin	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	81·0
1·977	81·4	80·8	70·0
3·160	73·3	72·5	64·0
5·229	62·3	61·4	56·0
7·031	55·2	54·2	50·0

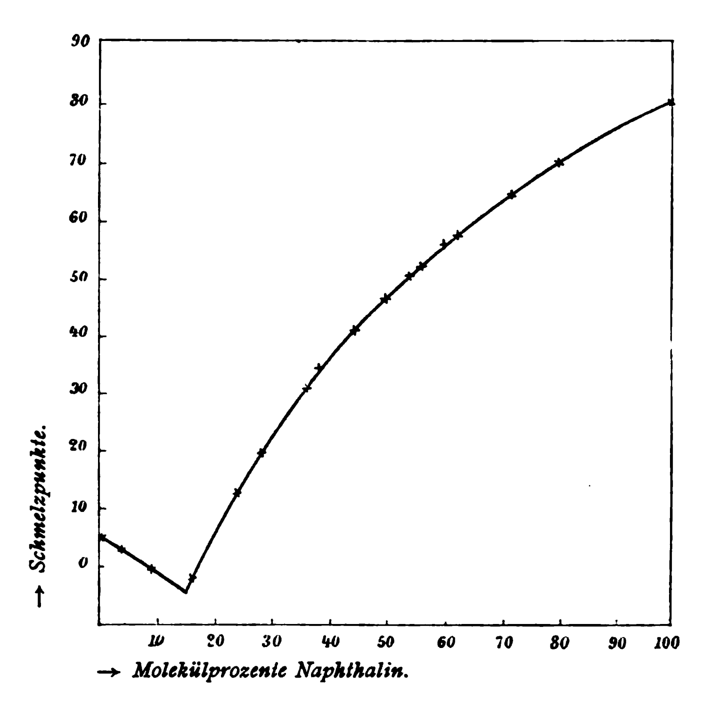


Fig. 5. Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrobenzol und Anilin.

7. Gleichgewicht zwischen 2, 4, 6-Trinitrophenol und Naphthalin.

Diese beiden Stoffe geben eine additionelle Verbindung. Das von mir loc. cit. gegebene Schmelzdiagramm von Pikrinsäure und Naphthalin zeigt ein mäßig abgeflachtes Schmelzpunktsmaximum bei 147° und 50 Molekülprozenten der beiden Komponenten. Der der Verbindung zukommende Teil der Schmelzkurve reicht über ein Intervall von 88 Molekülprozenten zwischen den beiden eutektischen Punkten bei 4 und 12 Molekülprozenten Naphthalin vom Schmelzpunkt 78 und 110°. Es zeigt diese Verbindung also ähnlich den übrigen untersuchten Verbindungen von Trinitroderivaten mit Naphthalin eine relativ große Beständigkeit gegenüber den aus Dinitrokörpern und Naphthalin zusammengesetzten Verbindungen, wie im weiteren zu sehen ist.

8. Gleichgewicht zwischen 2,4-Dinitrophenol und Naphthalin.

Nach den Angaben von Grüner[1] bilden diese beiden Stoffe eine Verbindung, was denn auch die Aufnahme des Schmelzdiagramms ergab.

Nach Fertigstellung meiner Untersuchungen veröffentlichten Saposchnikow und Helwig[2] Schmelzdiagramme zwischen 2,4-Nitrophenol und Naphthalin.

Tabelle 6.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und Dinitrophenol.

a) **Zusatz von Dinitrophenol zu Naphthalin.**

Menge Naphthalin: 11·267 *g*.

Zusatz von Dinitrophenol	Gewichtsprozente Dinitrophenol	Molekülprozente Dinitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	80·5
0·479	4·3	3·0	79·0
1·223	9·6	6·9	76·5
2·166	16·4	12·0	73·5
3·173	22·2	16·6	74·0
4·306	27·6	21·0	79·5
6·454	36·7	28·8	87·0
7·948	41·2	32·8	89·0
9·666	46·4	37·1	90·5
12·953	53·7	44·7	92·0
16·848	59·8	50·9	92·0
21·688	64·0	55·4	91·5

[1] Grüner, Zeitschrift für Chemie, herausgeg. von Beilstein, Hübner und Fittig, Bd. 4, p. 213 (1868).

[2] Saposchnikow und Helwig, Journal der Russischen phys.-chem. Gesellschaft, 35, p. 1075, 1904.

b) Zusatz von Naphthalin zu Dinitrophenol.

Menge Dinitrophenol: 12·503 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozente Dinitrophenol	Molekülprozente Dinitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	110·0
1·077	91·9	88·8	104·0
2·544	83·3	77·1	96·0
4·184	74·9	67·6	90·0
5·532	69·4	61·3	89·5
6·924	64·4	55·8	91·6
7·718	61·9	53·1	92·0
8·779	58·7	49·7	92·0
10·298	54·8	45·8	91·0
11·903	51·2	42·3	91·5
14·998	45·5	36·8	90·5
18·662	40·1	31·8	88·5

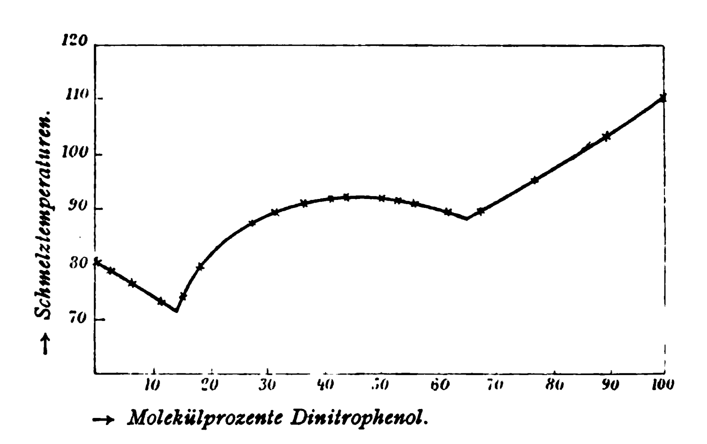


Fig. 6. Schmelzdiagramm von Naphthalin-Dinitrophenolgemischen.

Die Versuchsresultate genannter Autoren stimmen mit meinen recht gut überein.

Sie finden bei 91·7° ein Maximum der Schmelzkurve bei 50 Molekülprozenten, der Verbindung 2,4-Dinitrophenol-Naphthalin entsprechend, bei 15 und 67·6 Molekülprozenten Dinitrophenol die beiden eutektischen Punkte vom Schmelzpunkt von 72 und 91°.

Ich beobachtete, wie aus umstehendem Schmelzdiagramm zu ersehen ist, das Maximum der Schmelzkurve bei 91·5°; die eutektischen Punkte liegen bei 15 und 64 Molekülprozenten Dinitrophenol vom Schmelzpunkt 72 und 88°.

Wie wir sehen ist das Maximum der Schmelzkurve stark abgeflacht; es ist dies in stärkerem Maße der Fall als bei der analogen Trinitroverbindung. Das Beständigkeitsintervall reicht über 49 Molekülprozente.

Wir haben also auch bei den Nitroabkömmlingen des Phenols den Fall, daß die additionellen Verbindungen der Dinitroderivate weniger beständig sind als die der Trinitroderivate; die Monoderivate geben, wie wir im folgenden sehen werden, keine Verbindungen.

9. Gleichgewicht zwischen *p*- und *o*-Nitrophenol und Naphthalin.

Die beiden untersuchten Monoderivate geben mit Naphthalin Schmelzkurven von für den Fall, normalem Verlauf, daß die beiden Komponenten keine Verbindung eingehen (siehe Tabelle 7 und 8, Fig. 7 und 8).

Wir sehen, die Schmelzdiagramme stellen zwei sich schneidende Gerade mit einem eutektischen Punkte vor. Besonders im Falle *p*-Nitrophenol-Naphthalin (Fig. 8) verlaufen die Löslichkeitslinien der beiden Stoffe vollständig gerade, so wie dies in der Regel nur an anorganischen Beispielen zu beobachten ist, in welchen Fällen es möglich wird, aus den Schmelzwärmen der beiden Stoffe ohneweiters den Verlauf des Schmelzdiagramms zu berechnen. Der eutektische Punkt zwischen Naphthalin und *o*-Nitrophenol liegt bei einer Zusammensetzung von 30 Molekülprozenten Naphthalin und 70 Molekülprozenten *o*-Nitrophenol und hat einen Schmelzpunkt von 30°.

Tabelle 7.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und *o*-Nitrophenol.

a) Zusatz von *o*-Nitrophenol zu Naphthalin.

Menge Naphthalin: 19·822 *g*.

Zusatz von *o*-Nitrophenol	Gewichtsprozente Naphthalin	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	80·5
0·983	91·6	92·2	77·0
2·487	81·3	82·5	71·0
4·564	70·3	72·0	64·0
6·061	64·1	66·0	60·5
7·908	57·8	59·8	56·0
9·664	52·8	54·9	52·5
11·327	48·8	50·7	49·0
14·989	41·9	44·0	44·0
18·406	37·0	39·0	39·5
22·230	32·8	34·6	34·8
25·961	29·4	31·1	31·0

b) Zusatz von Naphthalin zu *o*-Nitrophenol.

Menge *o*-Nitrophenol: 16·895 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozente Naphthalin	Molekülprozente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	45·0
0·949	5·3	5·7	42·0
2·226	11·2	12·0	39·0
4·773	22·2	23·5	34·0
6·300	27·2	28·8	31·0
7·121	29·7	31·4	32·0
8·071	32·3	34·1	34·0

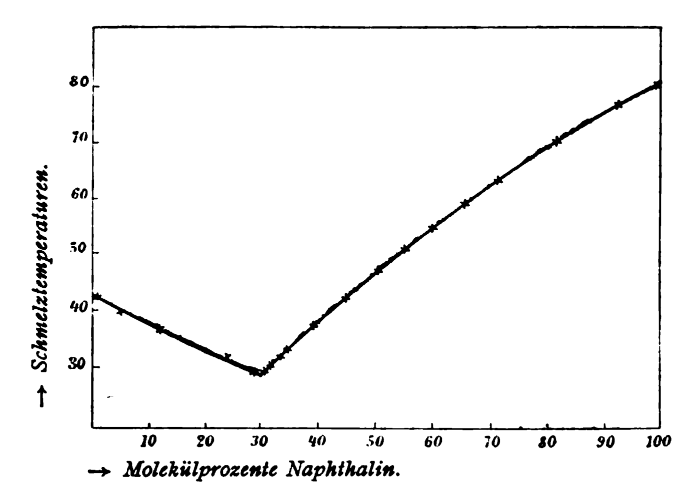


Fig. 7. Schmelzdiagramm von Naphthalin-*o*-Nitrophenolgemischen.

Tabelle 8.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und *p*-Nitrophenol.

a) Zusatz von Naphthalin zu p-Nitrophenol.

Menge *p*-Nitrophenol: 9·666 *g*.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozente Nitrophenol	Molekülprozente Nitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	113·0
0·992	90·7	90·0	107·0
2·230	81·2	79·9	102·0
4·078	70·4	68·6	95·5
5·755	62·7	60·7	92·0
7·161	57·4	55·4	89·0
9·034	51·7	49·6	87·0
11·085	46·6	44·6	84·5
12·948	42·8	40·8	82·5

b) **Zusatz von *p*-Nitrophenol zu Naphthalin.**

Menge Naphthalin: 13·493 *g*.

Zusatz von *p*-Nitrophenol	Gewichts-prozente Nitrophenol	Molekül-prozente Nitrophenol	Schmelz-punkt
0·000	0·0	0·0	80·5
0·993	6·7	6·3	78·0
3·246	19·4	18·1	75·0
5·351	29·1	26·9	75·0
8·934	39·8	38·1	81·0
12·513	48·1	46·1	85·0

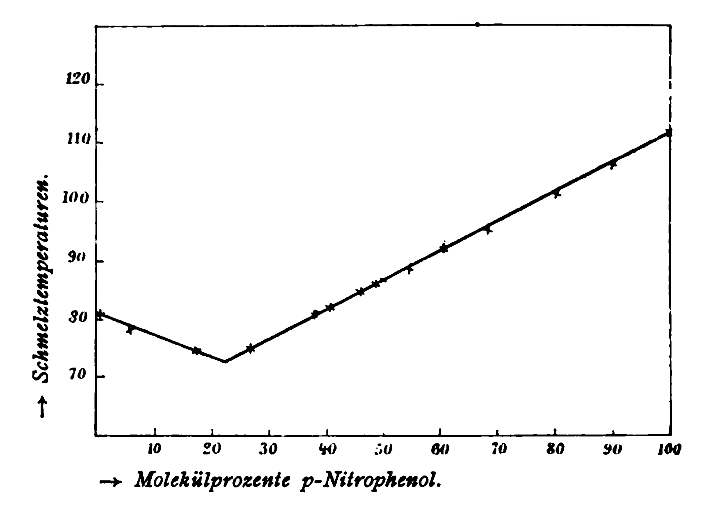


Fig. 8. Schmelzdiagramm von Naphthalin-*p*-Nitrophenolgemischen.

Der eutektische Punkt zwischen *p*-Nitrophenol und Naphthalin liegt bei einer Zusammensetzung von 23 Molekülprozenten *p*-Nitrophenol und 77 Molekülprozenten Naphthalin und einem Schmelzpunkt von 73°.

II. Gleichgewichte zwischen Anilin und Nitrokörpern.

Das angewandte Anilin wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt, bis es einen konstanten Siedepunkt von 182° hatte.

1. Gleichgewicht zwischen *s*-Trinitrobenzol und Anilin.

Von Hepp war eine Verbindung dieser beiden Stoffe in Form roter Nadeln beschrieben worden.[1] Die Aufnahme der Schmelzkurve von Gemengen von Trinitrotoluol und Anilin bestätigten die Existenz einer Verbindung zwischen diesen beiden Stoffen.

Tabelle 9.

Lösungsgleichgewicht zwischen Trinitrobenzol und Anilin.

a) **Zusatz von Anilin zu Trinitrobenzol.**

Menge Trinitrobenzol: 9·558 *g*.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente Trinitrobenzol	Molekülprozente Trinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	122·2
0·683	93·4	86·1	109·0
1·353	87·6	75·6	110·0
2·674	78·2	61·0	123·0
3·486	73·3	54·5	125·0
4·552	67·7	47·9	125·0
5·966	61·6	41·2	124·0
7·415	56·3	36·0	121·0
13·762	41·0	23·3	107·0

[1] Hepp, Liebig's Annalen, *215*, 313 (1882).

b) **Zusatz von Trinitrobenzol zu Anilin.**

Menge Anilin: 13·070 *g*.

Zusatz von Trinitrobenzol	Gewichtsprozente Trinitrobenzol	Molekülprozente Trinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 5·5
0·098	0·7	0·3	— 6·0
0·206	1·5	0·7	— 6·0
0·635	4·6	2·0	+ 16·0
1·520	10·4	4·8	+ 46·0
2·963	18·5	9·0	+ 71·0
4·784	26·8	13·8	+ 88·0
7·268	36·2	19·8	102·0
9·962	43·3	25·0	110·5

Bei 50 Molekülprozenten bemerken wir ein Maximum der Schmelzkurve von 125°, das der Verbindung Trinitrobenzol-Anilin entspricht. Die relativ geringere Abflachung gegenüber dem Verlauf der Schmelzkurve Trinitrobenzol-Naphthalin zeigt, daß die erstere Verbindung jedenfalls beständiger sein dürfte als die Verbindung Trinitrobenzol-Naphthalin, welcher Umstand mit der stärker positiven Natur des Anilins gegenüber dem Naphthalin im Einklange steht.

Von den beiden von der Theorie geforderten kryohydratischen Punkten konnte nur der zwischen Trinitrobenzol und der Verbindung Trinitrobenzol-Anilin existierende festgelegt werden. Es liegt bei einer Zusammensetzung von 82 Molekülprozenten Trinitrobenzol und 18 Molekülprozenten Anilin und zeigt einen Schmelzpunkt von 101°. Beim Ersatz von 2 Molekülprozenten Anilin durch Trinitrobenzol war der Schmelzpunkt schon um 20° gestiegen. Wie aus der Tabelle 9, *b*, Zeile 2 und 3, zu ersehen ist, sinkt der Schmelzpunkt vom reinen Anilin beim Ersatz von 0·3 Molekülprozenten, um bei einem Ersatz von 0·7 Molekülprozenten durch Trinitrobenzol wieder

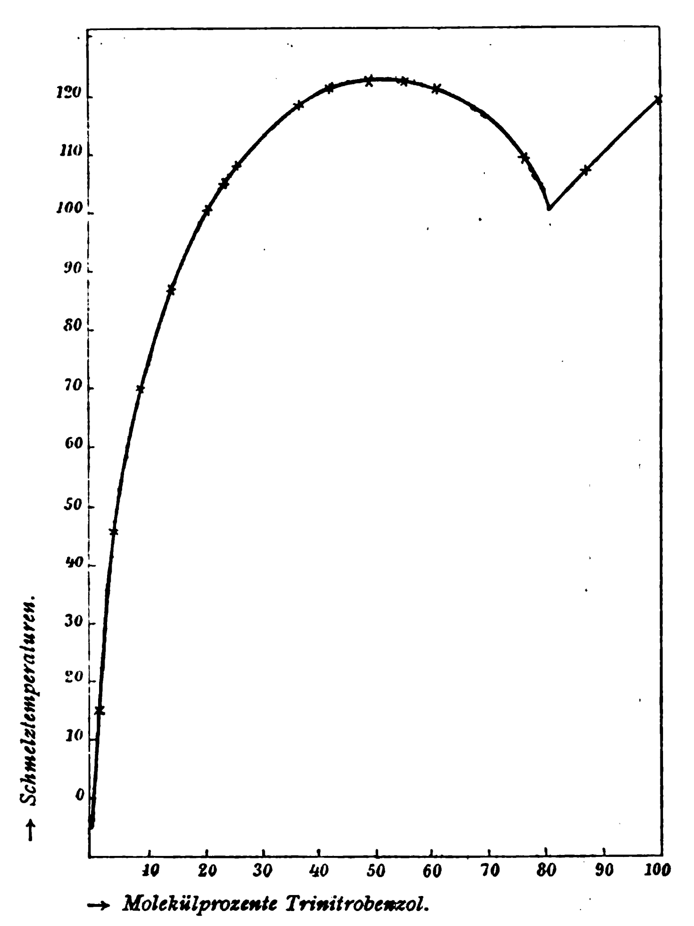


Fig. 9. Schmelzdiagramm von Trinitrobenzol-Anilingemischen.

zu steigen. Der eutektische Punkt zwischen Anilin und der Verbindung Trinitrobenzol-Anilin muß daher eine Zusammensetzung besitzen, die innerhalb eines Gemenges von 0·3 und und 0·7 Molekülprozenten Trinitrotoluol liegt. Die Verbindung beherrscht einen relativ großen Teil der Schmelzkurve von zirka 81·5 Molekülprozenten, hat daher, wie ich eingangs als Bezeichnung vorschlug, ein großes Beständigkeitsintervall.

2. Gleichgewicht zwischen *m*-Dinitrobenzol und Anilin.

In der Literatur finden sich keine Angaben über die Existenz einer Verbindung zwischen diesen beiden Stoffen.

Aufschluß über das Bestehen einer solchen Verbindung gibt uns sofort die Aufnahme des Schmelzdiagramms.

Tabelle 10.

Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrobenzol und Anilin.

***a* Zusatz von Dinitrobenzol zu Anilin.**

Menge Anilin: 8·684 *g*.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprozente Dinitrobenzol	Molekülprozente Dinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 5·5
0·143	1·6	0·9	— 6·0
0·240	2·7	1·5	— 6·0
0·684	7·3	4·2	— 8·0
1·110	11·3	6·6	— 2·0
2·217	21·3	13·3	+14·0
3·900	31·0	19·9	+25·5

***b)* Zusatz von Anilin zu Dinitrobenzol.**

Menge Dinitrobenzol: 8·959 *g*.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente Dinitrobenzol	Molekülprozente Dinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	91·0
0·476	94·9	91·1	85·5
1·106	89·0	81·8	80·0
2·559	77·8	66·0	65·0
4·106	68·5	54·6	53·0
5·769	60·8	46·2	41·5
8·367	51·7	39·0	39·0
10·688	45·6	31·8	37·0
13·344	41·1	28·3	33·0
18·849	32·2	20·8	26·5

Wir sehen, daß die Schmelzkurve von einer Zusammensetzung von 100 Molekülprozenten *m*-Dinitrobenzol, dem Punkt *a* an, stetig fällt, um bei 48 Molekülprozenten einen scharfen Knick *c* zu zeigen. Wir befinden uns also zwischen *a* und *c* auf der Löslichkeitskurve reinen *m*-Dinitrobenzols. Von *c* nach *e* befinden wir uns auf einer anderen Löslichkeitskurve, der, wie wir sehen werden, einer Verbindung Dinitro-

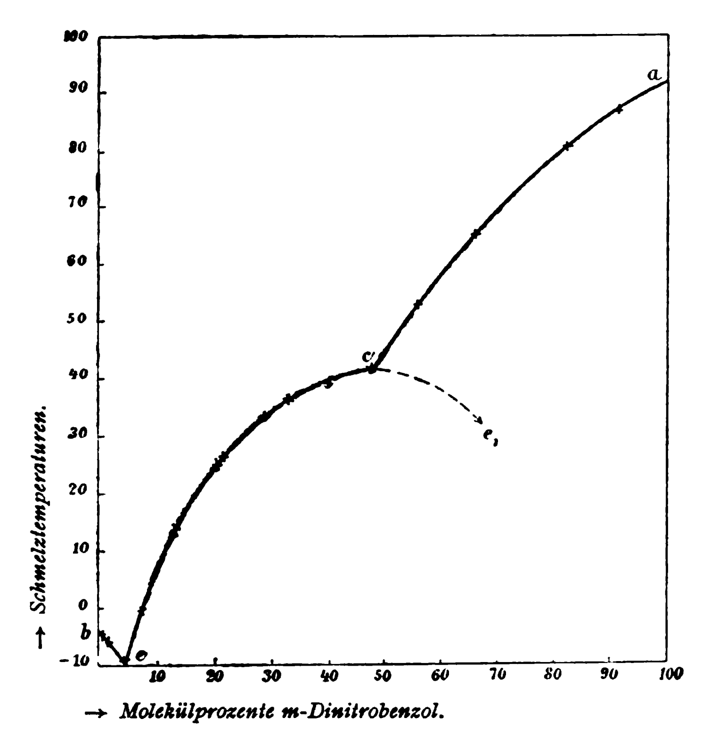


Fig. 10. Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *m*-Dinitrobenzol.

benzol-Anilin zukommenden Löslichkeitslinie. Das Stück *be* stellt die Löslichkeitskurve reinen Anilins vor.

Wir haben hier einen analogen Fall, wie er von Kurilow[1] bei der Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen β-Naphtol und Pikrinsäure beobachtet wurde. Die Löslichkeitslinie reinen *m*-Dinitrobenzols überdeckt den der Verbindung

[1] Kurilow, Zeitschrift für physik. Chemie, *25*, 547 und 673 (1897).

zwischen den beiden Komponenten, hier *m*-Dinitrobenzol-Anilin zukommenden Teil der Schmelzkurve, so daß es weder zur Ausbildung eines Schmelzpunktmaximums bei 50 Molekülprozenten, noch einem eutektischen Punkte kommt. Lediglich ein Knick *c* zeigt an, daß wir uns auf zwei verschiedenen Löslichkeitslinien bewegen. Durch extrapolatorische Verlängerung des Teiles *ec* nach e_1 können wir uns ein Bild der Schmelzkurve machen, wenn dieses Übergreifen der Schmelzkurve nicht einträte.

Als Beweis, daß wir es wirklich mit einer Verbindung zwischen Anilin und Dinitrobenzol zu tun haben, dient folgender Versuch: Für den Fall der Existenz einer Verbindung muß beim Gefrierenlassen einer Schmelze von einer Zusammensetzung, die zwischen *e* und *c* liegt, diese Verbindung von einem Schmelzpunkt von zirka 40° auskristallisieren, während im gegenteiligen Falle sich Kristalle reinen *m*-Dinitrobenzols vom Schmelzpunkt von 91° ausscheiden müßten.

Ein Gemenge von 20 Molekülprozenten *m*-Dinitrobenzol und 80 Molekülprozenten Anilin schieden denn auch in der Tat Kristalle vom Schmelzpunkt 40° aus.

Das Gemenge wurde nämlich etwa zur Hälfte erstarren gelassen, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und von der so erhaltenen Kristallmasse in bekannter Weise der Schmelz- beziehungsweise Erstarrungspunkt zu obgenanntem Werte bestimmt.

Es existiert also eine Verbindung zwischen Dinitrobenzol und Anilin. Man kann aber nur einen eutektischen Punkt, den zwischen Anilin und der Verbindung, festlegen. Er liegt bei einer Zusammensetzung von 4 Molekülprozenten *m*-Dinitrobenzol und 96 Molekülprozenten Anilin und hat einen Schmelzpunkt von —8°.

Der zweite von der Theorie verlangte eutektische Punkt zwischen der Verbindung und reinem *m*-Dinitrobenzol fällt mit dem Punkt *c* zusammen.

Betrachten wir den Gang des der Verbindung Dinitrobenzol-Anilin zukommenden realisierbaren Teiles der Schmelzkurve *ce* und vergleichen ihn mit dem analogen Teile der Schmelzkurve der Verbindung Trinitrobenzol und Anilin, so

sehen wir, daß er bedeutend stärker abgeflacht ist als letzterer. Wir sehen also auch hier, daß die Verbindungen der Trinitroderivate in der Schmelze beständiger sind als die der entsprechenden Dinitroderivate. So ist auch das Beständigkeitsintervall der Verbindung ein geringes, eines von nur 44 Molekülprozenten.

3. Gleichgewicht zwischen Nitrobenzol und Anilin.

Die Schmelzpunkte der reinen Stoffe liegen hier relativ niedrig, und zwar von Nitrobenzol bei +3°, von Anilin bei —5·5°. Da wechselseitiger Zusatz beider Stoffe zueinander die Schmelztemperaturen weiterhin erniedrigt, mußte infolge der auftretenden tiefen Temperaturen die Versuchsanordnung etwas geändert werden.

Das Gefäß, in welchem der Schmelzpunkt der durch Zusatz von Anilin zu reinem Nitrobenzol beziehungsweise von Nitrobenzol zu reinem Anilin entstehenden Gemenge bestimmt wurde, brachte ich in einen Luftmantel, der durch ein Gemisch von Äther und Kohlensäure gekühlt war. Unter stetem Rühren mit einem Glasrührer wurde das zu untersuchende Gemenge zum Erstarren und durch Herausnehmen aus dem Luftmantel bei der Zimmertemperatur wieder zum Schmelzen gebracht.

Die Temperaturablesung erfolgte mittels eines selbstgefertigten Eisen-Konstantanthermoelementes. Die eine Lötstelle desselben wurde in schmelzendem Eis dauernd auf 0° erhalten, die andere in das Gemenge, dessen Erstarrungstemperatur zu bestimmen war, gebracht. Der durch diese Temperaturdifferenz erzeugte Thermostrom bewirkte, durch ein Siemens-Halske'sches Spiegelgalvanometer geschickt, einen Ausschlag des den Spiegel tragenden Glockenmagneten, der durch ein in einer Entfernung von 2 *m* aufgestelltes Fernrohr mit Skala abgelesen wurde.

Auf Grund der bekannten Tatsache, daß die durch den Ausschlag des Spiegelgalvanometers gemessene Intensität eines Thermostromes proportional ist der Temperaturdifferenz der Lötstellen des Thermoelementes, nahm ich behufs der Messung

der Erstarrungspunkte folgende Eichung vor: Beide Lötstellen wurden in schmelzendes Eis gebracht. Der sich hiebei im Fadenkreuz einstellende Teilstrich entspricht der Temperatur von 0°. Sodann wurde die eine Lötstelle in siedende Kohlensäure, die durch Mischen von Äther mit fester Kohlensäure erzeugt wurde, eingebracht, die andere Lötstelle im schmelzenden Eise belassen. Das Fadenkreuz verschob sich um 210 Teilstriche. Da nach Literaturangaben siedender Kohlensäure eine Temperatur von —78° zukommt, muß man den bei einem beliebigen Erstarrungspunkt beobachteten Galvanometerausschlag dementsprechend mit $\frac{78}{210}$ multiplizieren, um die Erstarrungstemperatur in Graden Celsius zu erfahren. Da es ja nur auf eine Genauigkeit von höchstens Zehntelgraden ankommt, setzte ich den Galvanometerausschlag direkt der Temperatur proportional, ohne für den Ausschlag irgend eine Winkelkorrektur anzubringen.

Nachstehende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder. In der vierten Spalte von links ist die Anzahl der Teilstriche des Galvanometerausschlages bei der Erstarrungstemperatur gegeben; durch Multiplikation mit $\frac{78}{210}$ erhalten wir den Wert des Erstarrungspunktes in Celsiusgraden, der in der fünften Spalte eingetragen ist.

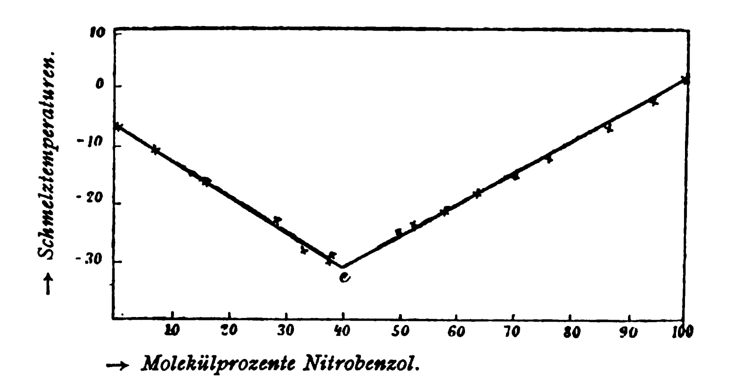


Fig. 11. Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und Nitrobenzol.

Tabelle 11.

Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und Nitrobenzol.

a) Zusatz von Anilin zu Nitrobenzol.

Menge Nitrobenzol: 13·034 *g*.

Zusatz von Anilin	Gewichts-prozente Nitrobenzol	Molekül-prozente Nitrobenzol	Galvano-meter-ausschlag	Schmelz-punkt
0·000	100·0	100·0	+ 7·5	+ 2·8
0·646	95·3	94·0	— 2·5	— 0·9
1·847	87·6	86·3	—16·5	— 6·1
3·121	80·6	76·0	—28·0	—10·4
4·364	74·9	69·5	—39·5	—14·7
9·014	59·1	52·4	—70·0	—22·7
16·294	44·4	37·9	—84·0	—29·8
20·564	38·8	32·6	—74·0	—27·5

b) Zusatz von Nitrobenzol zu Anilin.

Menge Anilin: 9·418 *g*.

Zusatz von Nitrobenzol	Gewichis-prozente Nitrobenzol	Molekül-prozente Nitrobenzol	Galvano-meter-ausschlag	Schmelz-punkt
0·000	0·0	0·0	—16·5	— 6·1
0·952	9·2	7·2	—27·0	—10·0
2·353	20·0	16·0	—42·0	—15·6
5·007,	34·7	28·9	—60·0	—22·3
7·664	44·9	38·3	—78·0	—29·0
9·283	49·6	42·9	—80·0	—29·7
12·693	57·4	50·6	—65·0	—24·1
16·378	63·2	57·0	—55·5	—20·4
20·661	68·7	62·6	—46·5	—17·3

Wie aus dem Verlauf der Schmelzkurve ersichtlich ist, geben Anilin und Nitrobenzol keine Verbindung. Das Bild der Schmelzkurve ist das zweier sich schneidender Gerader mit einem eutektischen Punkte, von einer Zusammensetzung von 41 Molekülprozenten Nitrobenzol und 59 Molekülprozenten Anilin und einem konstanten Schmelzpunkt von 29·8°.

4. Gleichgewicht zwischen Trinitrotoluol und Anilin.

Eine Verbindung von Trinitrotoluol und Anilin war gleichfalls von Hepp[1] beschrieben worden. Die Aufnahme des Schmelzdiagramms zeigte, daß eine Verbindung zwischen je einem Molekül dieser beiden Stoffe existiert.

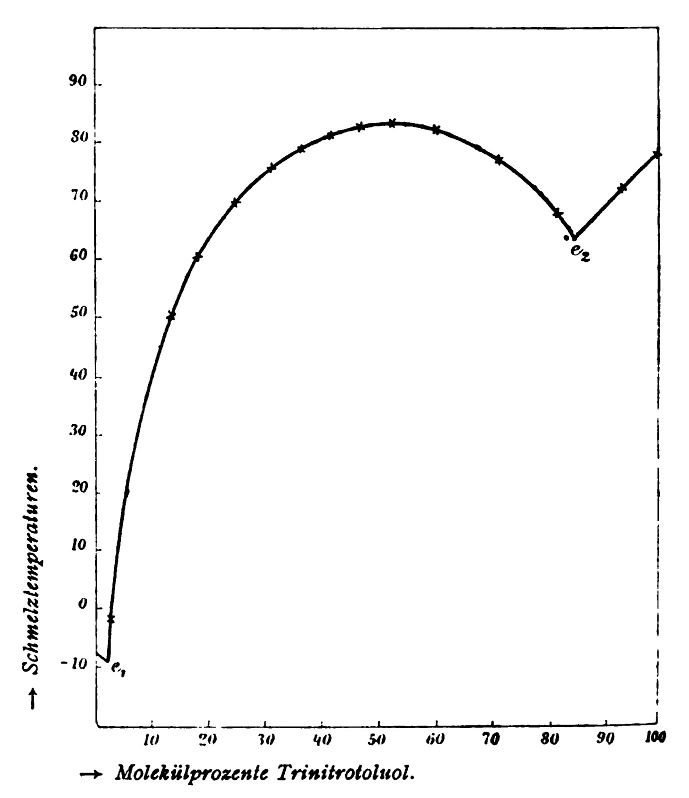


Fig. 12. Schmelzdiagramm von Trinitrotoluol-Anilingemischen.

[1] Liebig's Annalen, *215*, 313 (1882).

Tabelle 12.

Lösungsgleichgewicht zwischen Trinitrotoluol und Anilin.

a) Zusatz von Anilin zu Trinitrotoluol.

Menge Trinitrobenzol: 10·559 *g*.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente Trinitrotoluol	Molekülprozente Trinitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	82·0
0·654	96·5	91·9	74·5
1·838	85·2	70·2	78·0
2·939	77·7	58·8	84·0
4·125	71·9	51·2	85·0
5·349	66·4	44·8	85·0
6·360	62·4	40·5	84·0
7·920	57·1	35·3	81·5
10·381	50·4	29·4	77·0

b) Zusatz von Trinitrotoluol zu Anilin.

Menge Anilin: 10·071 *g*.

Zusatz von Trinitrotoluol	Gewichtsprozente Trinitrotoluol	Molekülprozente Trinitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 5·5
0·442	4·2	1·8	— 1·0
1·715	14·5	6·5	+35·0
3·126	23·7	11·3	+52·0
4·837	32·4	16·4	+62·0
7·510	42·7	23·4	+71·0
10·159	50·3	29·3	+77·0

Wir sehen, daß die Abflachung des Schmelzpunktmaximums merklich stärker ist als bei der analogen Trinitrobenzolverbindung, erstere Verbindung daher im Schmelzen in weit stärkerem Maße in ihre Komponenten zerfällt. Gleichwohl reicht der der Verbindung zukommende Teil der Schmelzkurve über ein großes Intervall von e_1 bis e_2, den beiden eutektischen Punkten zwischen der Verbindung Trinitrotoluol-Anilin und ihren Einzelnkomponenten Trinitrotoluol und Anilin; sie liegen bei einer Zusammensetzung von 85 Molekülprozenten beziehungsweise 1·5 Molekülprozenten Trinitrotoluol und zeigen einen Schmelzpunkt von 60 beziehungsweise —8°.

5. Gleichgewicht zwischen Dinitrotoluol und Anilin.

Analog der oben beschriebenen Verbindung Dinitrobenzol-Anilin wäre zu erwarten gewesen, daß auch Dinitrotoluol mit Anilin zu einer Verbindung zusammen tritt.

Ich nahm daher ein Schmelzdiagramm von wechselnden Gemengen dieser beiden Stoffe auf.

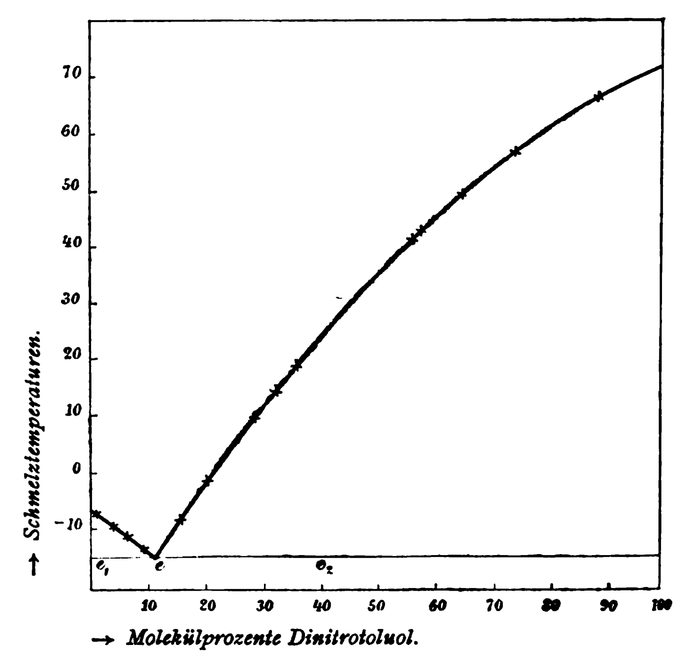


Fig. 13. Schmelzdiagramm von Dinitrotoluol-Anilingemischen.

Tabelle 13.

Gleichgewicht zwischen Dinitrotoluol und Anilin.

a) **Zusatz von Anilin zu Dinitrotoluol.**

Zusatz von Anilin	Gewichts-prozente Dinitrotoluol	Molekül-prozente Dinitrotoluol	Schmelz-punkt
α) Menge Dinitrotoluol: 13·286 *g*.			
0·000	100·0	100·0	71·0
0·876	93·8	89·0	65·0
2·417	84·6	74·0	56·0
3·780	77·9	64·2	49·0
5·524	70·7	55·2	41·0
6·814	66·1	49·9	37·0
8·424	61·2	44·6	31·0
10·644	55·5	39·0	24·0
12·648	51·7	35·3	20·0
β) Menge Dinitrotoluol: 7·531 *g*.			
2·884	72·3	57·2	42·0
3·945	65·6	48·7	36·5
5·739	56·7	40·1	26·0
8·034	48·4	32·4	15·0
14·692	33·9	20·8	0·0

b) **Zusatz von Dinitrotoluol zu Anilin.**

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichts-prozente Dinitrotoluol	Molekül-prozente Dinitrotoluol	Schmelz-punkt
α) Menge Anilin: 9·065 *g*.			
0·009	0·0	0·0	— 5·5
0·259	2·8	1·4	— 6·0
1·031	10·2	5·5	— 9·0
4·169	31·5	19·0	— 1·0
6·782	42·8	27·7	— 9·0
β) Menge Anilin: 13·692 *g*.			
0·000	0·0	0·0	— 5·5
0·887	6·1	3·2	— 8·0
2·467	15·3	8·4	—11·5
5·045	26·6	15·8	— 6·0
7·083	34·1	20·9	+ 0·0

Wir sehen jedoch, daß bei 50 Molekülprozenten oder in der Nähe von 50 Molekülprozenten weder ein Maximum der Schmelzkurve noch ein Knick derselben zu beobachten ist. Die Löslichkeitskurve von Dinitrotoluol verlauft stetig, wenn auch etwas gekrümmt. Das Schmelzdiagramm weist nur einen eutektischen Punkt bei einer Zusammensetzung von 11 Molekülprozenten Dinitrotoluol und 89 Molekülprozenten Anilin vom Schmelzpunkt —13° auf.

Es deutet dieses Bild des Schmelzdiagramms also darauf hin, daß zwischen den beiden Stoffen keine Verbindung existiert.

Daß dies wirklich der Fall ist, wurde noch auf zwei Wegen bewiesen.

Hätte ich den vielleicht nur schwach ausgeprägten Knick der Schmelzkurve übersehen, der eine Verbindung der beiden Komponenten andeutete, so müßten bei der teilweisen Kristallisation eines Gemenges von Dinitrobenzol und Anilin von einer Zusammensetzung zwischen 11 und 40 Molekülprozenten des ersteren Stoffes sich nicht Kristalle von reinem Dinitrotoluol, sondern solcher der Verbindung Dinitrotoluol-Anilin ausscheiden, denen ein Schmelzpunkt von zirka 35°, der Schmelzpunkt eines Gemenges beider Stoffe von 50 Molekülprozenten, zukommt.

Ein Gemenge von 35·3 Molekülprozenten Dinitrotoluol und 64·7 Molekülprozenten Anilin ließ ich etwa zur Hälfte erstarren und saugte rasch den ausgeschiedenen Kristallbrei ab. Er zeigte einen Schmelzpunkt von 70°, war also reines Dinitrotoluol.

Der zweite Weg, um in einem Schmelzdiagramm Verbindungen nicht zu übersehen, ist der von Tamman vorgeschlagene, die Bestimmung der sogenannten »eutektischen Horizontalen«. Läßt man ein Gemenge zweier Stoffe erstarren, so wird während des Erstarrens die Temperatur immer sinken, weil mit Ausscheidung des einen Stoffes die Mutterlauge immer weniger von ihm enthält. Schließlich hat die Mutterlauge die Zusammensetzung des eutektischen Punktes. Während des Erstarrens eines solchen Gemenges bleibt die Temperatur jedoch konstant. Beim Erstarrenlassen verschiedener Gemenge zweier Stoffe, die keine Verbindung eingehen, wird daher schließlich der Erstarrungspunkt immer bei der Schmelztemperatur des eutektischen Punktes, in unserem speziellen Falle bei —13°, konstant bleiben.

Tragen wir diese konstanten Temperaturen in unsere Zeichnung ein, so erhalten wir dann die Gerade e_1ee_2, die »eutektische Horizontale«. Existiert zwischen beiden Stoffen eine Verbindung, so müßten wir entsprechend den für diesen Fall vorhandenen zwei eutektischen Punkten auch zwei eutektische Horizontale beobachten können.

Das Experiment ergab aber nur eine eutektische Horizontale; es ist kein Zweifel darüber, daß zwischen diesen beiden Stoffen keine Verbindung existiert.

6. Gleichgewicht zwischen Nitrotoluol und Anilin.

Wie in Analogie mit dem Gleichgewicht Anilin-Nitrobenzol zu erwarten war, existiert zwischen diesen beiden eine Verbindung nicht.

Tabelle 14.

Gleichgewicht zwischen Nitrotoluol und Anilin.

***a)* Zusatz von Anilin zu Nitrotoluol.**

Menge Nitrotoluol: 9·885 *g*.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente Nitrotoluol	Molekülprozente Nitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	51·3
0·238	97·7	96·6	49·5
1·743	85·0	79·0	39·5
2·612	79·3	72·2	35·0
3·783	72·4	64·0	30·0
5·246	65·3	56·1	24·5
6·280	61·2	51·6	21·0
8·099	55·0	45·4	16·0
10·029	49·6	40·1	10·0
13·080	43·1	34·0	5·0
21·633	31·4	23·7	— 5·5

***b)* Zusatz von Nitrotoluol zu Anilin.**

Menge Anilin: 10·475 *g*.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente Nitrololuol	Molekülprozente Nitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 5·5
0·550	5·0	3·5	— 8·0
1·840	14·9	10·6	—13·0

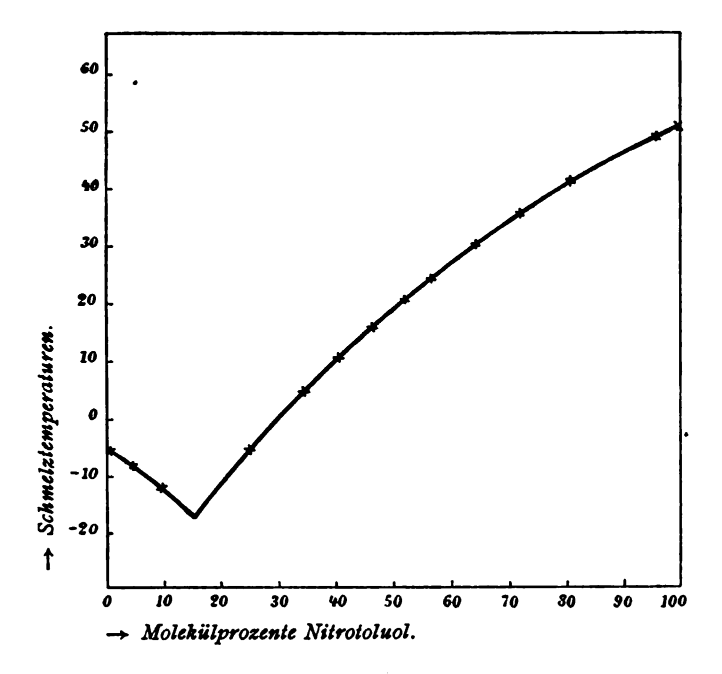


Fig. 14. Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrotoluol und Anilin.

Die Schmelzkurve setzt sich aus zwei sich schneidenden Geraden zusammen. Wir beobachten nur einen eutektischen Punkt bei einer Zusammensetzung von 15 Molekülprozenten Nitrotoluol und 85 Molekülprozenten Anilin von einem Schmelzpunkt von —17°.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß die Verbindungen der Trinitroderivate mit Naphthalin und Anilin eine größere Beständigkeit zeigen als die analogen Verbindungen der Dinitroderivate, während die Mononitroderivate keine Verbindungen geben. Eine Ausnahmestellung nimmt das Dinitrotoluol ein, das mit Anilin keine Verbindung liefert.

2. Es wird der interessante Fall am Gleichgewicht Naphthalin-Dinitrobenzol beobachtet, daß der einer Verbindung beider Stoffe zukommende Teil der Schmelzkurve annähernd

durch eine Gerade gegeben ist und wird dieser Fall als Fall »Pseudoisomorpher Mischungen« bezeichnet.

3. Die Neigung zweier Stoffe, zu einer Verbindung zusammenzutreten, ist in erster Linie durch die Größe des Unterschiedes zwischen positivem und negativem Charakter der Komponenten gegeben; doch dürfte auch die Stellung der Substituenten von Einfluß sein.

Über die additionellen Verbindungen des Nitrosodimethylanilins

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Mit 6 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Anläßlich meiner Untersuchungen über im Schmelzen dissoziierende Stoffe berichtete ich unter anderem auch über das Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosodimethylanilin und Anilin. Ich konnte aus dem Verlauf der Schmelzkurve dieser beiden Stoffe zeigen, daß eine Verbindung zwischen 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin und einem Molekül Anilin, wie sie in der Literatur beschrieben worden ist,[1] in der Tat existiert. Da nach den Literaturangaben auch *p*-Toluidin mit Nitrosodimethylanilin in gleichen stöchiometrischen Verhältnissen eine Verbindung gibt, war es von Interesse, zu untersuchen, ob auch andere Homologe des Anilins mit der obgenannten Nitrosoverbindung zu additionellen Verbindungen zusammentreten.

Ich nahm deshalb Schmelzdiagramme von Gemengen von Nitrosodimethylanilin einerseits, *p*-Toludin, *o*-Toludin, *m*-Xylidin und β-Naphtylamin anderseits auf.

Es zeigte sich aus dem Auftreten von Maxima in der Schmelzkurve, daß in der Tat alle obgenannten Amide mit Nitrosodimethylanilin Verbindungen liefern, wenn auch die

---

[1] F. Beilstein, Handbuch der anorgan. Chemie, 3. Aufl., 1896, Bd. II, p. 329.

stöchiometrischen Verhältnisse, in welchen die beiden Komponenten zusammentreten, in allen Fällen nicht die gleichen sind.

So treten je ein Molekül von Anilin, *o*-Toluidin und *p*-Toluidin mit 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin zu einer Verbindung zusammen, von β-Naphtylamin bilden 3 Moleküle desselben mit 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin eine Verbindung.

Das *m*-Xylidin bietet den interessanten Fall, daß es in zwei verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen mit Nitrosodimethylanilin sich vereinigen kann.

Es existiert eine Verbindung von 3 Molekülen *m*-Xylidin und 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin und eine Verbindung von 3 Molekülen *m*-Xylidin und einem Molekül Nitrosodimethylanilin.

Nach diesen Versuchsergebnissen scheint mir der Schluß nicht unerlaubt, daß es eine allgemeine Eigenschaft des Nitrosodimethylanilins zu sein scheint, mit Amiden additionelle Verbindungen zu liefern.

Die Fähigkeit des Nitrosodimethylanilins, mit Phenol zusammenzutreten, wie sie diesem Stoffe gemäß Literaturangaben zukommt und durch den Verlauf des von mir aufgenommenen Schmelzdiagrammes dieser beiden Stoffe erwiesen wurde, findet eine einfache Erklärung. Wie wir wissen, geben Phenol und Anilin eine additionelle Verbindung. Nitrosodimethylanilin ist ein substituiertes Anilin, dessen basische Natur durch Eintritt einer sauren Nitrosogruppe und zweier positiver Methylgruppen im großen ganzen relativ wenig verändert werden dürfte und bildet daher mit Phenol ebenso wie Anilin additionelle Verbindungen, zumal es nach Untersuchungen, über welche ich nächstens berichten werde, eine ganz allgemeine Eigenschaft der Phenole zu sein scheint, mit Amiden additionelle Verbindungen zu liefern. Wohl aber bietet die Fähigkeit des basischen Nitrosodimethylanilins, mit Amiden zu Verbindungen zusammenzutreten, ein gewisses Interesse.

Es liegt der Gedanke nahe, in der sauren Nitrosogruppe den Träger dieser Fähigkeit zu sehen, da die Affinität zwischen reinen Amiden, in diesem Falle Dimethylanilin und Anilin oder das betreffende Homologe, nur sehr gering sein dürfte. Ist

diese Annahme richtig, so müßte Nitrosobenzol um so eher mit Anilin zu einer Verbindung zusammentreten, da ihm infolge Fehlens der alkylierten Amidogruppe ein negativerer Charakter zukommt als dem Nitrosodimethylanilin. Gleichwohl ergab die Aufnahme eines Schmelzdiagramms zwischen Nitrosobenzol und Anilin, daß eine Verbindung zwischen diesen beiden Stoffen nicht existiert: Die Schmelzkurve ist durch zwei sich schneidende, angenäherte Gerade gegeben.

Dieses Verhalten des Nitrosobenzols zeigt, daß die Fähigkeit des Nitrosodimethylanilins, mit Amiden additionelle Verbindungen zu liefern, dieser Verbindung als solcher zukommt und nicht, wie man erwarten könnte, in dem Unterschiede der basischen Eigenschaften zwischen Nitrosodimethylanilin und den untersuchten Amiden seinen Grund hat.

Es scheint also, wie ich gelegentlich meiner Untersuchungen »Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Gleichgewichte« schon andeutete, eine ganz spezifische Eigenschaft gewisser chemischer Verbindungen zu sein, miteinander additionelle Verbindungen zu liefern, die ihren Grund durchaus nicht im positiven beziehungsweise negativen Charakter der Komponenten zu haben braucht.

Experimenteller Teil.

Die Aufnahme der Schmelzdiagramme erfolgte in der bekannten, von mir in voranstehenden Abhandlungen ausführlich beschriebenen Weise. Bemerkt sei nur, daß in den hier besprochenen Fällen die Gleichgewichtstemperaturen nur innerhalb einer Genauigkeit von ganzen Graden bestimmt werden konnte, da die dunkelstahlblaue bis dunkelbraune Farbe der Schmelzflüsse die Bestimmung der Gleichgewichtstemperaturen ungemein erschwert.

Das angewandte Nitrosodimethylanilin wurde in bekannter Weise aus Dimethylanilin dargestellt. Der Erstarrungspunkt war 86·0°.

Die zu den Gleichgewichtsbestimmungen verwendeten, von Kahlbaum bezogenen Amide wurden teilweise durch fraktionierte Destillation, teilweise durch Umkristallisieren aus

Alkohol gereinigt, bis sie konstanten Siedepunkt beziehungsweise konstanten Erstarrungspunkt zeigten.

1. Gleichgewichte zwischen *p*-Toluidin und Nitrosodimethylanilin.

Die Aufnahme des Schmelzdiagrammes ergab, daß eine Verbindung zwischen 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin und einem Molekül *p*-Toluidin besteht.

Tabelle 1.

Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosodimethylanilin und *p*-Toluidin.

***a)* Zusatz von *p*-Toluidin zu Nitrosodimethylanilin.**

Menge Nitrosodimethylanilin: 8·826 *g*.

Zusatz von *p*-Toluidin	Gewichtsprozente Nitrosodimethylanilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	86·0
0·397	95·7	94·0	82·0
1·012	89·7	86·2	75·0
1·579	84·9	80·1	68·5
1·994	81·6	76·0	63·7
2·466	78·2	71·8	58·0
3·076	74·2	67·1	50·0
3·560	71·2	63·9	48·5
4·029	68·7	61·0	48·0
4·646	65·6	57·6	47·0
5·594	61·2	52·9	45·0
6·710	56·8	48·4	41·5
7·904	52·7	44·3	38·0
9·870	47·2	38·9	35·0
12·288	41·8	33·9	32·0
16·297	35·1	27·9	28·5

b) **Zusatz von Nitrosodimethylanilin zu *p*-Toluidin.**

Menge *p*-Toluidin: 9·752 *g*.

Zusatz von Nitroso-dimethyl-anilin	Gewichts-prozente Nitroso-dimethyl-anilin	Molekül-prozente Nitroso-dimethyl-anilin	Schmelz-punkt
0·000	0·0	0·0	43·0
0·513	5·0	3·6	40·0
2·287	19·0	14·3	35·0
4·304	30·6	23·9	29·0
6·062	38·3	30·7	30·0
8·024	45·1	36·9	34·0

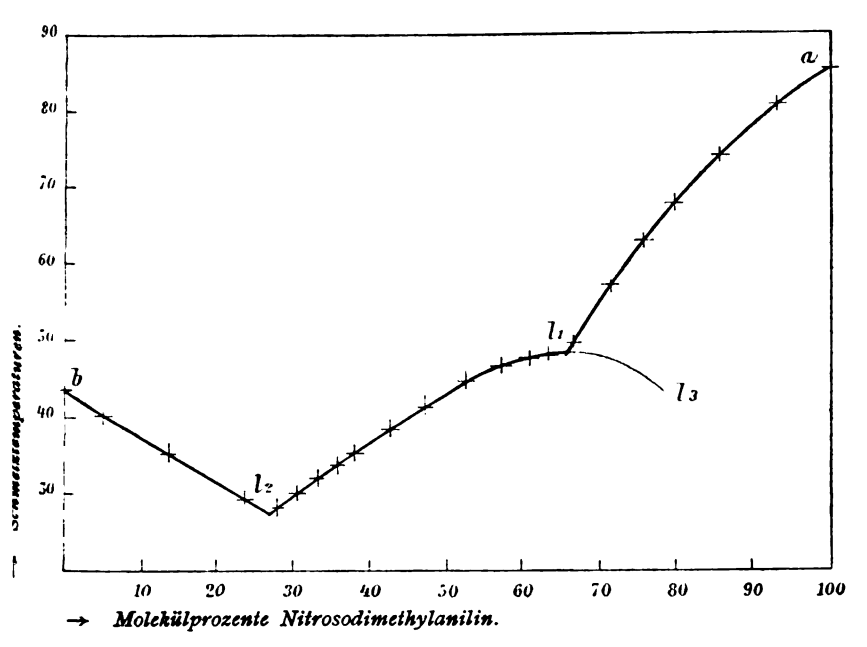


Fig. 1. Schmelzdiagramm von *p*-Toluidin-Nitrosodimethylanilingemengen.

Infolge Übergreifens der Löslichkeitslinie reinen Nitrosodimethylanilins al_1 über die der Verbindung Nitrosodimethylamin-*p*-Toluidin $l_1 l_2$ erscheint das Maximum der Schmelzkurve

nicht vollends ausgeprägt. Verlängert man jedoch $l_1 l_2$ über l_1 hinaus gegen l_3, so sieht man deutlich, daß das Maximum der Schmelzkurve bei 66·6 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin liegt, eine Verbindung also in obgenanntem stöchiometrischen Verhältnis existiert.

Aus dem relativ geringen Grade der Abflachung des Maximums der Schmelzkurve können wir annehmen, daß die Verbindung in der Schmelze nur zu geringem Teil in ihre Komponenten gespalten ist.

Der eutektische Punkt zwischen der Verbindung Nitrosodimethylanilin-*p*-Toludin und *p*-Toluidin liegt bei einer Zusammensetzung von 27 Molekülprozenten *p*-Toluidin und 73 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin. Er hat einen Schmelzpunkt von 28°. Der eutektische Punkt zwischen der Verbindung und Nitrosodimethylanilin fällt mit dem Maximum der Schmelzkurve bei 66·6 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und 33·4 Molekülprozenten *p*-Toluidin zusammen und hat einen Schmelzpunkt von 48·5°.

2. Gleichgewicht zwischen *o*-Toluidin und Nitrosodimethylanilin.

Die Aufnahme eines Schmelzdiagrammes von Gemengen dieser beiden Stoffe ergab, daß eine Verbindung zwischen 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin und einem Molekül *o*-Toluidin existiert, da wir bei einer Zusammensetzung von 66 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin ein Maximum der Schmelzkurve beobachten (Tabelle 2 und Fig. 2). Der Grad der Abflachung dieses Maximums ist genau derselbe wie bei dem Maximum des von mir gelegentlich meiner Untersuchungen über das Schmelzen dissoziierender Stoffe und deren Dissoziationsgrad in der Schmelze mitgeteilten Schmelzdiagrammes zwischen Anilin und Nitrosodimethylanilin. Übereinander gelegt decken sich nämlich die den betreffenden Verbindungen angehörigen Teile der beiden Schmelzdiagramme vollständig. Wir können also schließen, daß die Verbindungen des Nitrosodimethylanilins mit Anilin und mit *p*-Toluidin in der Schmelze denselben Dissoziationsgrad besitzen. Der eutektische Punkt

zwischen Nitrosodimethylanilin und der Verbindung Nitrosodimethylanilin-*o*-Toluidin liegt bei einer Zusammensetzung von 74 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und 26 Molekülprozenten *o*-Toluidin und hat einen Schmelzpunkt von 67°.

Tabelle 2.

Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosodimethylanilin und *o*-Toluidin.

a) **Zusatz von Nitrosodimethylanilin zu *o*-Toluidin.**

Menge *o*-Toluidin: 9·278 *g*.

Zusatz von Nitroso-dimethyl-anilin	Gewichts-prozente Nitroso-dimethyl-anilin	Molekül-prozente Nitroso-dimethyl-anilin	Schmelz-punkt
0·000	0·0	0·0	—
0·720	7·2	5·2	—17·0
1·351	12·7	9·4	— 2·0
2·176	19·0	14·3	+15·0
2·940	24·0	18·4	+28·0

b) **Zusatz von *o*-Toluidin zu Nitrosodimethylanilin.**

Menge Nitrosodimethylanilin: 7·850 *g*.

Zusatz von *o*-Toluidin	Gewichts-prozente Nitroso-dimethyl-anilin	Molekül-prozente Nitroso-dimethyl-anilin	Schmelz-punkt
0·000	100·0	100·0	86·5
0·757	91·2	88·1	77·0
1·824	81·2	75·4	68·0
2·934	72·8	65·6	70·0
4·528	63·4	55·1	67·0
6·020	56·6	48·2	64·0
8·311	48·6	40·2	57·0
12·933	37·8	30·2	46·0
20·497	27·7	21·5	31·0

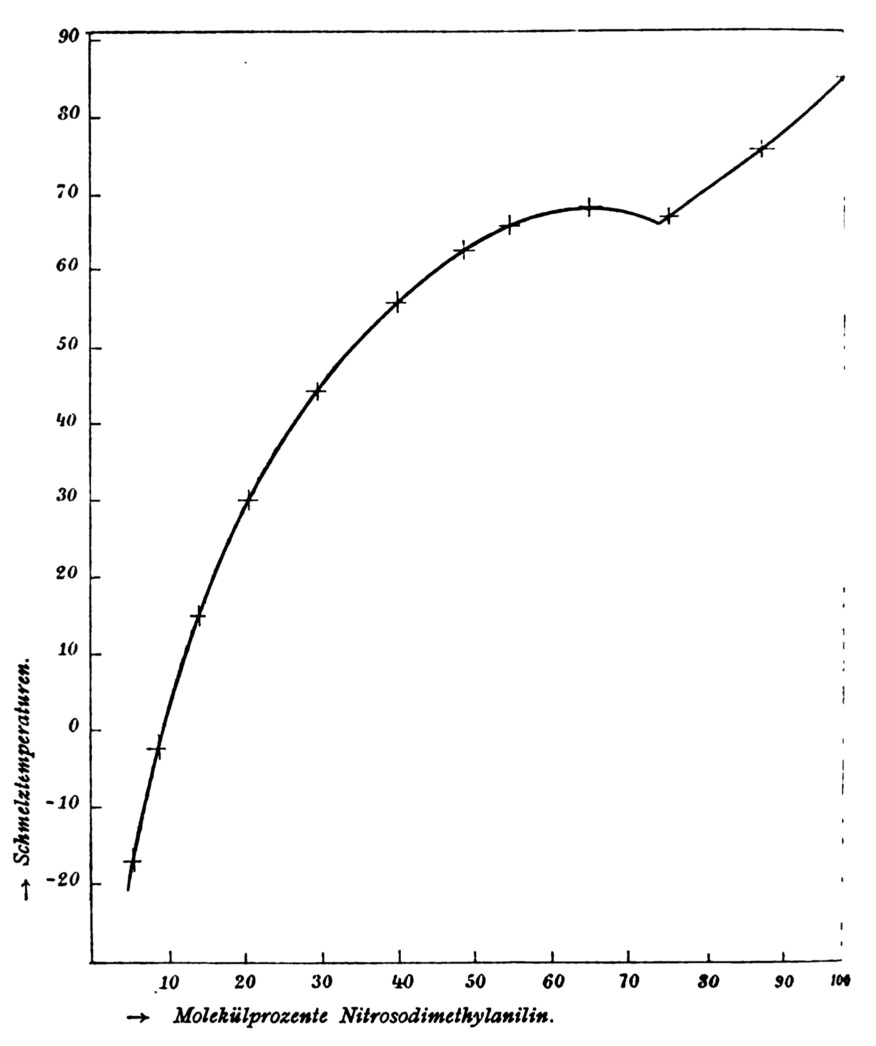


Fig. 2. Schmelzdiagramm von Nitrosodimethylanilin-*o*-Toluidingemengen.

Der eutektische Punkt zwischen *o*-Toluidin und Nitrosodimethylanilin hat eine Zusammensetzung zwischen 0 und 5 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und liegt unterhalb einer Temperatur von —18°.

Die genaue Zusammensetzung und Erstarrungstemperatur wurde nicht ermittelt, da innerhalb genannten Intervalles mit Eis-Kochsalzmischung kein Erstarren eintrat.

3. Gleichgewicht zwischen *m*-Xylidin und Nitrosodimethylanilin.

Die Aufnahme des Schmelzdiagrammes von Gemengen dieser beiden Stoffe ergab hier den interessanten Fall, daß zwei Maxima der Schmelzkurve auftreten, und zwar bei 25 und bei 60 Molekülprozenten Anilin.

Tabelle 3.

Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosodimethylanilin und *m*-Xylidin.

a) Zusatz von m-Xylidin zu Nitrosodimethylanilin.

Zusatz von *m*-Xylidin in Gramm	Gewichtsprozente Nitrosodimethylanilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
α) Menge Nitrosodimethylanilin: 9·199 *g*.			
0·000	100·0	100·0	86·0
0·232	97·6	97·0	84·0
0·806	92·0	90·2	79·0
1·960	82·4	79·0	68·0
6·445	58·8	54·8	47·0
8·526	51·9	46·5	44·0
11·424	44·6	39·4	38·0
β) Menge Nitrosodimethylanilin: 7·274 *g*.			
1·739	80·7	77·1	65·0
2·125	77·4	73·5	61·0
2·475	74·6	70·3	57·0
2·950	71·2	66·6	52·0
3·272	68·9	64·2	48·0
8·393	46·4	40·2	38·0

Zusatz von *m*-Xylidin in Gramm	Gewichtsprozente Nitrosodimethylanilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
γ) Menge Nitrosodimethylanilin: 3·289 *g*.			
6·104	35·0	30·3	29·0
7·693	29·0	25·4	26·0
11·103	22·8	19·7	24·0
13·194	20·1	16·8	23·0
16·365	16·8	14·0	21·0
19·533	14·4	12·0	15·0
25·205	11·5	9·5	11·0
δ) Menge Nitrosodimethylanilin: 6·112 *g*.			
2·384	71·9	67·4	52·0
3·693	62·4	57·2	47·5
4·639	56·9	51·6	46·5
6·660	47·9	42·6	39·5
9·673	38·7	33·7	30·5
11·740	34·2	29·6	26·0
15·807	27·9	23·8	26·0
19·118	24·2	20·5	24·0

b) Zusatz von Nitrosodimethylanilin zu m-Xylidin.

Menge *m*-Xylidin: 9·925 *g*.

Zusatz von Nitrosodimethylanilin	Gewichtsprozente Nitrosodimethylanilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	kein Erstarren bei —19°
0·326	3·2	2·6	—11·0
0·839	7·8	6·4	— 3·0
1·779	15·2	12·6	+17·0
3·023	23·3	19·7	+24·0

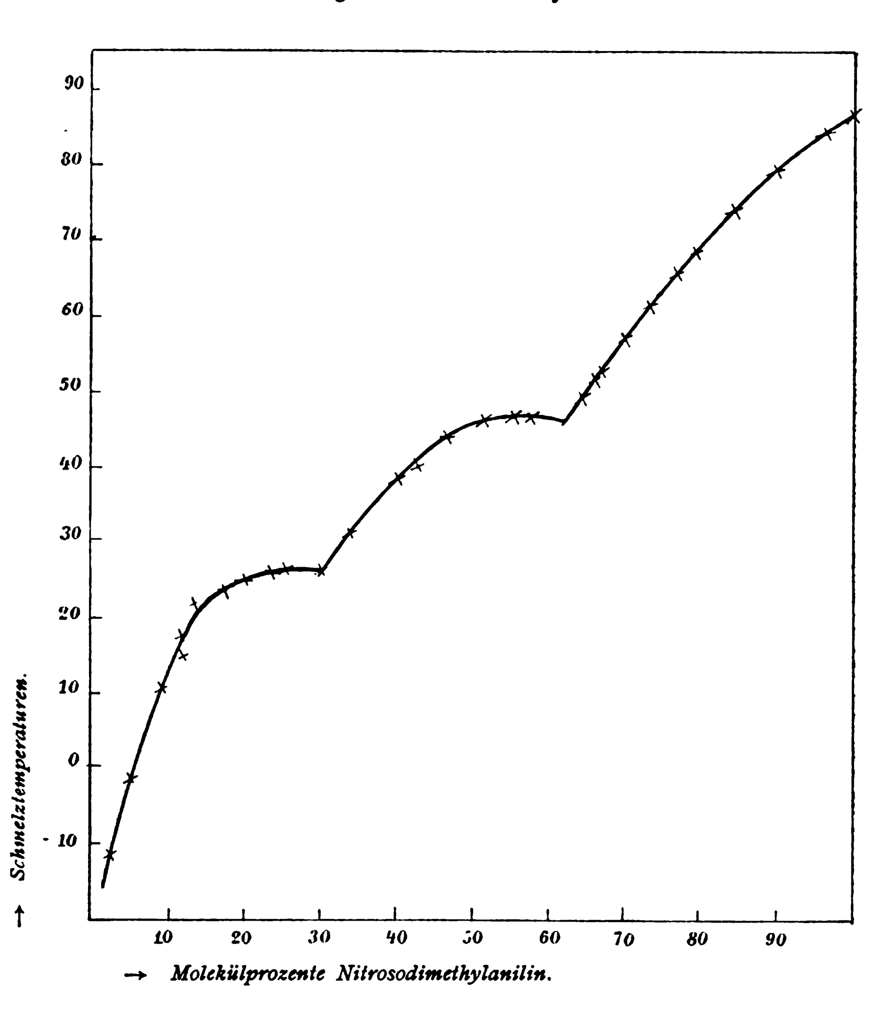


Fig. 3. Schmelzdiagramm zwischen Gemengen Nitrosodimethylanilin und *m*-Xylidin.

Es existiert also sowohl eine Verbindung zwischen 3 Molekülen *m*-Xylidin und einem Molekül Nitrosodimethylanilin als auch eine Verbindung zwischen 3 Molekülen Nitrosodimethylanilin und 2 Molekülen *m*-Xylidin. Ersterer kommt ein Schmelzpunkt von 26·0°, letzterer ein solcher von 48·0° zu.

Die Theorie verlangt für einen solchen Fall drei eutektische Punkte.

Der erste, zwischen reinem Nitrosodimethylanilin und der Verbindung aus 2 Molekülen *m*-Xylidin und 3 Molekülen Nitrosodimethylanilin, liegt bei einer Zusammensetzung von 63 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und hat einen Schmelzpunkt von 46·5°.

Der zweite eutektische Punkt zwischen beiden obgenannten Verbindungen entspricht einer Zusammensetzung von 30 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und 70 Molekülprozenten *m*-Xylidin und hat einen Schmelzpunkt von 25°.

Der dritte eutektische Punkt zwischen der Verbindung, die aus 3 Molekülen *m*-Xylidin und einem Molekül Nitrosodimethylanilin besteht, und reinem *m*-Xylidin liegt zwischen 0 und 2·6 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und hat einen Schmelzpunkt unterhalb —11°. Er konnte nicht genauer festgelegt werden, da innerhalb dieses Intervalles Mischungen der beiden untersuchten Stoffe infolge der auftretenden Überkaltungserscheinungen in Eis-Kochsalzkältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnten.

4. Gleichgewicht zwischen β-Naphtylamin und Nitrosodimethylanilin.

Die Aufnahme des Schmelzdiagrammes von Gemengen dieser beiden Stoffe ergab, daß die Schmelzkurve ein sehr stark abgeflachtes Maximum bei einer Zusammensetzung von 60 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und 40 Molekülprozenten β-Naphtylamin aufweist (Tabelle 4 und Fig. 4).

Es existiert also eine Verbindung zwischen 3 Molekülen Nitrosodimethylanilin und 2 Molekülen β-Naphtylamin, die in ihrer Schmelze in recht beträchtlichem Maße in ihre Komponenten gespalten sein muß. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 86°.

Die beiden eutektischen Punkte zwischen der Verbindung und β-Naphtylamin einerseits, Nitrosodimethylanilin anderseits liegen bei einer Zusammensetzung von 35 und 82 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und weisen Schmelzpunkte von 81° beziehungsweise 75° auf.

Tabelle 4.

Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosodimethylanilin und Naphtylamin.

a) Zusatz von Naphtylamin zu Nitrosodimethylanilin.

Menge Nitrosodimethylanilin: 8·849 *g*.

Zusatz von Naphtylamin	Gewichtsprozente Nitrosodimethylanilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	86·0
0·581	93·8	93·5	82·0
1·722	83·7	83·0	74·5
2·927	75·2	74·3	81·5
4·108	68·3	67·2	85·0
5·142	63·3	62·1	86·0
6·735	56·8	55·6	86·0
8·833	50·0	48·8	85·5
11·120	44·3	43·1	84·5
12·833	40·8	39·7	83·0

b) Zusatz von Nitrosodimethylanilin zu Naphtylamin.

Menge Naphtylamin: 8·616 *g*.

Zusatz von Nitrosodimethylanilin	Gewichtsprozente Nitrosodimethylanilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	110·0
0·474	5·2	5·0	107·0
1·291	13·3	12·8	102·0
2·430	22·0	21·2	96·0
3·600	29·5	28·5	88·5
5·139	37·4	36·3	81·0
6·419	42·8	41·6	83·5

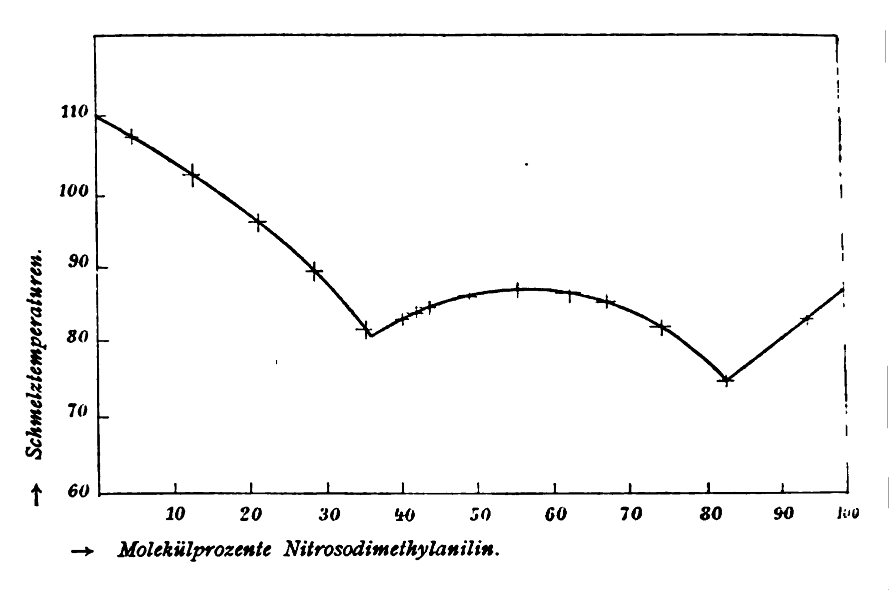


Fig. 4. Schmelzdiagramm von Nitrosodimethylanilin und β-Naphtylamin-gemengen.

5. Gleichgewicht zwischen Phenol und Nitrosodimethylanilin.

In der Literatur findet sich eine Angabe, daß man eine Verbindung zwischen 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin und einem Molekül Anilin durch Kristallisation der beiden Komponenten aus siedendem Wasser in Form brauner Nadeln erhält.[1]

Das Schmelzdiagramm von Gemengen der beiden Stoffe ergab, diese Angabe bestätigend, daß bei einer Zusammensetzung von 66·6 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und 34·5 Molekülprozenten Phenol ein Maximum der Schmelzkurve auftritt. Es entspricht einem Schmelzpunkte von 91° und ist merklich abgeflacht, stärker als dies bei den Schmelzkurven Nitrosodimethylanilin-Anilin und Nitrosodimethylanilin-*o*-Toludin der Fall ist.

[1] F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., 1896, Bd. II, 330.

Tabelle 5.

Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosodimethylanilin und Phenol.

a) **Nitrosodimethylanilin; Zusatz von Phenol.**

Zusatz von Phenol	Gewichtsprozente Nitrosodimethylanilin	Molekülprozente Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
α) Menge Nitrosodimethylanilin: 12·515 *g*.			
0·000	100·0	100·0	86·0
0·446	96·5	94·5	82·0
0·945	93·0	89·3	77·0
2·119	85·5	78·7	86·0
3·375	79·2	70·5	90·0
4·467	73·7	63·7	91·0
β) Menge Nitrosodimethylanilin: 9·404 *g*.			
2·965	76·0	66·5	90·5
4·303	68·6	57·7	90·0
6·841	57·9	46·3	85·0
10·079	48·3	36·9	75·0
13·803	40·5	29·9	58·0
19·591	32·4	23·1	24·0
γ) Menge Nitrosodimethylanilin: 9·360 *g*.			
0·979	90·5	85·6	79·0
2·067	81·9	73·9	89·0
3·167	74·7	64·9	91·0
4·819	66·0	54·9	89·0
6·487	59·0	47·5	86·5
8·966	51·0	39·5	78·0

b) **Phenol; Zusatz von Nitrosodimethylanilin.**

Menge Phenol: 16·133 *g*.

Zusatz von Nitroso-dimethyl-anilin	Gewichts-prozente Nitroso-dimethyl-anilin	Molekül-prozente Nitroso-dimethyl-anilin	Schmelz-punkt
0·000	0·0	0·0	41·5
0·205	1·2	0·8	40·5
0·380	2·3	1·4	40·0
0·766	4·5	2·9	38·7
1·373	7·8	5·1	36·7
1·920	10·6	6·9	34·5
3·026	15·8	10·5	29·0
3·950	19·7	13·4	24·5
9·052	35·7	25·8	44·0

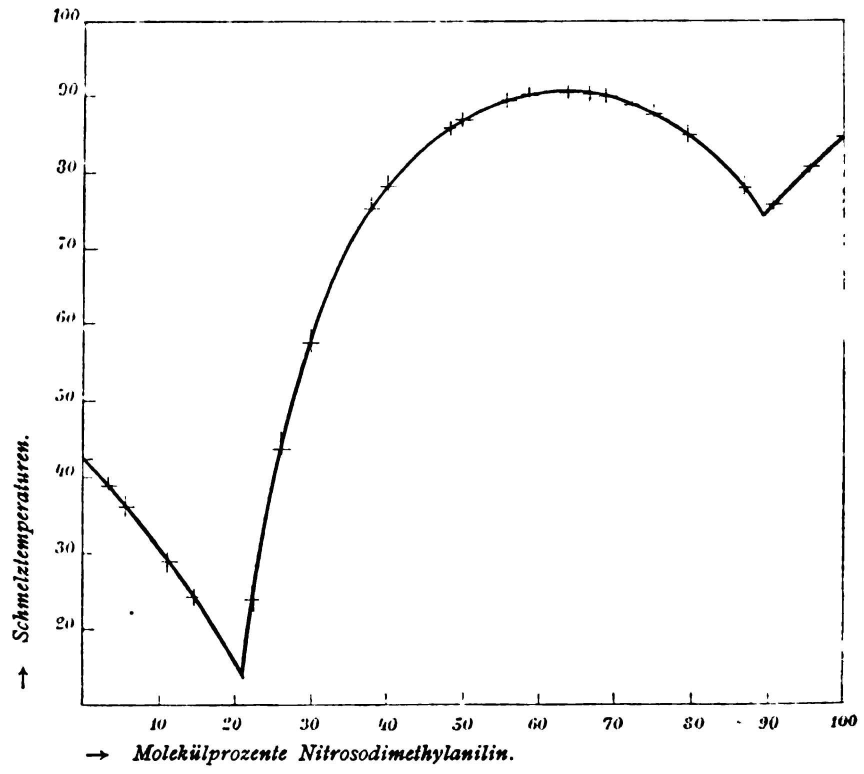


Fig. 5. Schmelzdiagramm von Gemengen von Nitrosodimethylanilin und Phenol.

Es schmilzt die Verbindung Phenol-Nitrosodimethylanilin daher unter stärkerem inneren Zerfall als die Verbindungen von Nitrosodimethylanilin mit obgenannten beiden Amiden.

Die eutektischen Punkte zwischen der Verbindung und Phenol einerseits und Nitrosodimethylanilin anderseits liegen bei einer Zusammensetzung von 21 und 88 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und weisen Schmelzpunkte von 24 und 74° auf.

6. Gleichgewicht zwischen Nitrosobenzol und Anilin.

Wie im theoretischen Teil erörtert wurde, wäre es zu erwarten gewesen, daß diese beiden Stoffe eine Verbindung miteinander eingehen würden. Ob eine solche existiert, darüber entscheidet leicht die Aufnahme eines Schmelzdiagrammes.

Das zu diesem Zwecke verwendete Nitrosobenzol stellte ich nach der Vorschrift von Kalle & Comp.[1] durch Oxydation von Phenylhydroxylamin mit saurer Kaliumbichromatlösung bei 0° her und reinigte es durch Destillation im Wasserdampfstrom. Es hatte einen konstanten Erstarrungspunkt von 63·5°.

Tabelle 6.

Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosobenzol und Anilin.

a) **Zusatz von Anilin zu Nitrosobenzol.**

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente Nitrosobenzol	Molekülprozente Nitrosobenzol	Schmelzpunkt
α) Menge Nitrosobenzol: 6·813 *g*.			
0·000	100·0	100·0	63·5
1·914	78·0	76·4	52·5
3·980	63·1	59·8	42·0
6·315	51·9	48·4	32·0

[1] D. R. P. 89978.

Zusatz von Anilin	Gewichts-prozente Nitroso-benzol	Molekül-prozente Nitroso-benzol	Schmelz-punkt
8·860	43·5	40 1	22·0
11·132	38·0	34·8	15·0
14·453	32·0	29·1	8·5
18·453	27·0	24·3	— 3·0
24·767	21·6	19·3	—12·0
β) Menge Nitrosobenzol: 8·135 *g*.			
0·000	100·0	100·0	63·5
3·089	72·5	69·7	48·0
5·330	60·4	57·0	38·5
8·992	47·5	44·0	27·5

***b)* Zusatz von Nitrosobenzol zu Anilin.**

Menge Anilin: 7·446 *g*.

Zusatz von Nitroso-benzol	Gewichts-prozente Nitroso-benzol	Molekül-prozente Nitroso-benzol	Schmelz-punkt
0·000	0·0	0·0	— 6·0
0·425	5·4	4·7	— 7·5
0·782	9·5	8·4	— 9·0
1·123	13·1	11·6	—10·0
2·964	28·5	25·7	— 1·0
4·174	35·9	32·7	+10·0

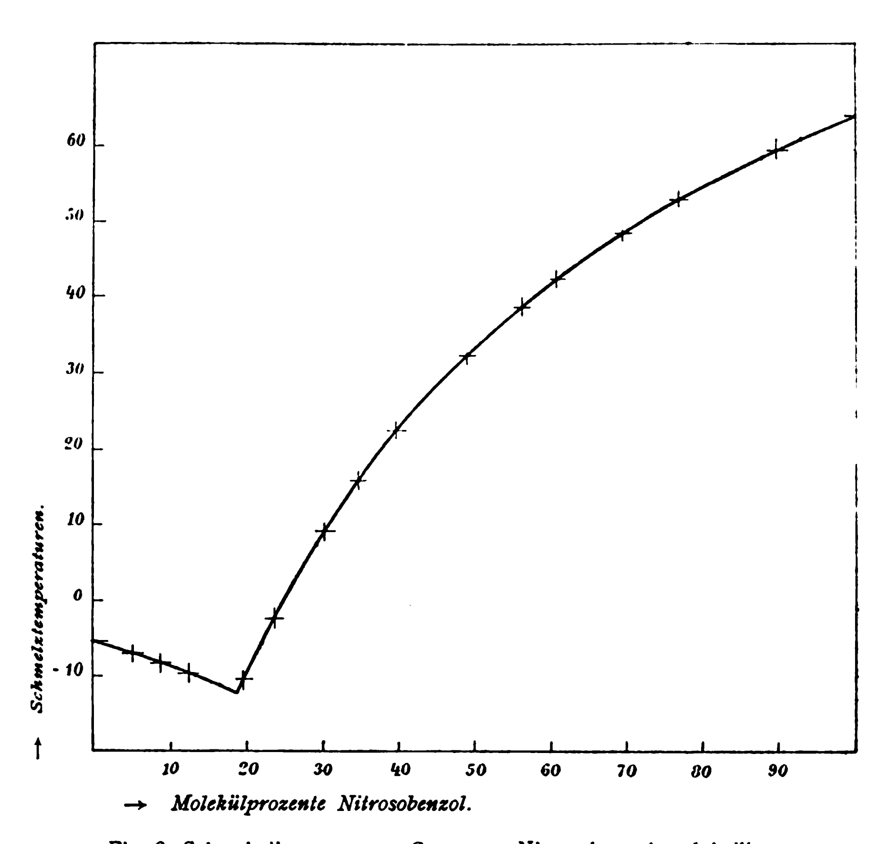


Fig. 6. Schmelzdiagramm von Gemengen Nitrosobenzol und Anilin.

Wie wir sehen, zeigt die Schmelzkurve weder ein Maximum noch einen Knick. Sie setzt sich aus zwei sich in einem Punkte schneidenden Linien, den Löslichkeitslinien reinen Anilins und reinen Nitrosobenzols zusammen.

Der eutektische Punkt hat eine Zusammensetzung von 19 Molekülprozenten Anilin und 81 Molekülprozenten Nitrosobenzol und hat einen Schmelzpunkt von —13°.

Es existiert also eine Verbindung zwischen Nitrosobenzol und Anilin nicht.

Über Esterifizierungen mittels Schwefelsäure

(II. Mitteilung)

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Vor einiger Zeit konnte ich mitteilen, daß sich sehr viele organische Carbonsäuren, in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wie Acylschwefelsäuren verhalten und dementsprechend schon durch die berechnete Menge Alkohol momentan weitgehend esterifiziert werden können.

Bei der weiteren Bearbeitung dieses Themas hat es sich gezeigt, daß, wie schon in der vorläufigen Mitteilung hervorgehoben wurde, in vielen Fällen sich der Esterifizierung aromatischer Carbonsäuren dann Hindernisse entgegenstellen, wenn die Konstitution der betreffenden Substanz eine derartige ist, daß sie auch nicht mit Thionylchlorid zu reagieren vermag.

So läßt sich weder die *p*-Oxybenzoesäure noch die Terephtalsäure nach dem Schwefelsäureverfahren verestern.

Immerhin ist der Parallelismus beider Reaktionen kein vollständiger; während z. B. Pyrogallolcarbonsäure mit Thionylchlorid glatt reagiert, wird sie durch Schwefelsäure und Alkohol (unter obgenannten Bedingungen) nicht verestert und während umgekehrt Mukonsäure gegen Thionylchlorid indifferent ist, liefert sie mit konzentrierter Schwefelsäure auf Zusatz der theoretischen Menge Alkohol 64 % Neutralester.

Für präparative Zwecke wird das neue Verfahren in der aromatischen Reihe im allgemeinen bei den Monocarbonsäuren keine Vorteile bieten, da die Ausbeuten (es wurden *o, m, p*-Brombenzoesäure, *p*-Toluylsäure, *o, m, p*-Nitro- und Oxybenzoesäuren, die drei Phtalsäuren, Mesitylensäure, Benzoylbenzoesäure u. a. m. untersucht) gewöhnlich nicht besser sind als nach dem gewöhnlich geübten Verfahren.

Dagegen ist diese Methode für Pyridincarbonsäuren und für aromatische Aminosäuren außerordentlich wertvoll.

Als Beispiel für die technische Ausführung[1] einer derartigen Esterbildung sei die

Darstellung von Anthranilsäuremethylester

angeführt.

13·7 *kg* technische gepulverte Anthranilsäure werden in die vierfache Menge konzentrierter Schwefelsäure unter Rührung eingetragen. Die Anthranilsäure löst sich rasch unter Erwärmung auf. Ist die Lösung eine vollkommene, so läßt man in dieselbe 3·5 *kg* Methylalkohol, den man auch vorher in konzentrierter Schwefelsäure gelöst haben kann, einlaufen, verrührt und erwärmt kurze Zeit im Wasserbade.

Die Esterifizierung geht sehr rasch vor sich und ist beendet, bis in einer herausgenommenen Probe keine freie Anthranilsäure mehr nachweisbar ist. Man gießt nunmehr entweder auf die berechnete Menge Kristallsoda oder auf Eis aus. In letzterem Falle neutralisiert man dann nachträglich mit Soda, verdünnt mit Wasser, um das Auskristallisieren von Natriumsulfat zu verhindern, zieht den ausgefallenen Ester ab und reinigt ihn in der bekannten Weise.

Die Ausbeute erreicht leicht 92 % der Theorie.

In gleicher Weise und mit gleichem Erfolge wurden noch die beiden isomeren Aminobenzoesäuren und die beiden Aminomesitylensäuren untersucht. Da die Ester der letzteren noch nicht bekannt sind, so sei auf ihre Beschreibung etwas näher eingegangen.

[1] Nach einer Patentanmeldung der Firma Kinzlberger & Komp. in Prag.

p-Aminomesitylensäuremethylester.

NH_2, H_3C, CH_3, $COOCH_3$

Die Darstellung[1] erfolgt, wie für den Anthranilsäureester angegeben. Nach dem Neutralisieren der schwefelsauren Lösung wurde mit Chloroform extrahiert, welches ein schwach, aber angenehm riechendes Öl hinterließ, das rasch zu prachtvollen Kristallen vom Schmelzpunkt 93° erstarrte.

Die Analyse des aus etwas verdünntem Methylalhohol umkristallisierten Esters lieferte den erwarteten Zahlenwert.[1]

0·382 *g* gaben bei der Methoxylbestimmung 0·491 *g* JAg.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	17·3	17·0

o-Aminomesitylensäuremethylester.

CH_3, CH_3, NH_2, $COOCH_3$

Dieser Ester bot ein gewisses Interesse. Da er ein Homologes des Anthranilsäureesters bildet, war zu erwarten, daß er denselben intensiven Geruch besitzen werde wie letzterer. Denn der Eintritt einer Methylgruppe ändert den Geruch kaum,[2]

---

[1] Titration der Aminomesitylensäure:

0·230 *g* verbrauchten zur Neutralisation 13·8 cm^3 $^1/_{10}$ KOH.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
KOH	13·91	13·8

[2] Cohn, Die Riechstoffe. Braunschweig, Vieweg (1904), p. 183.

so daß Methylvanillin, α- oder γ-Kresotinsäureester, Methylkumarin sehr ähnlich den Muttersubstanzen riechen, eine Erscheinung, welche Klimont[1] glücklich die »Homologie der Gerüche« nennt.

Wider Erwarten erwies sich aber der Geruch des *o*-Aminomesitylensäureesters als sehr schwach, ähnlich dem Geruche des Benzoesäureäthers. Man möchte versucht sein, zu glauben, daß auch hier die sterischen Verhältnisse eine Rolle spielen; sind doch auch sterisch behinderte Säurechloride geruchlos.[2]

Der *o*-Aminomesitylensäureester kristallisiert aus Aceton oder Äther in schönen Kristallen vom Schmelzpunkt 39°.

Die Methoxylbestimmung ergab:

0·224 *g* lieferten 0·290 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O........	17·3	17·1

Benzolpolycarbonsäuren.

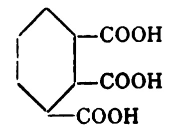
Die drei Phtalsäuren verhalten sich bei der Esterifizierung mit konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol sehr verschieden. Während Phtalsäureanhydrid mäßige Ausbeute ergibt (aus 5 *g* Anhydrid 2·4, 2·7, 2·6, 3·2 *g* reinen Neutralester), lieferte Isophtalsäure gute Resultate (aus 5 *g* 4·2, 4·6 *g* reinen Neutralester) und die Terephtalsäure wurde gar nicht esterifiziert.

Zur Isolierung der Ester kann man hier — ebenso wie bei allen anderen untersuchten stickstofffreien Säuren — die konzentrierte Schwefelsäure direkt mit Chloroform ausschütteln, das sich sehr leicht von der Mineralsäure abtrennt. Es kann dabei übrigens vorkommen, daß die Chloroformschicht schwerer wird als die Schwefelsäure und somit sich im Scheidetrichter unten ansammelt. Dies war z. B. bei allen Versuchen mit Phtalsäureanhydrid der Fall.

[1] Die synthetischen und isolierten Aromatika. Leipzig, Baldamus (1899).

[2] Siehe Sudborough, Soc., *67*, 587 (1896) und meine Mitteilung über isomere Ester aromatischer Ketonsäuren.

Hemimellithsäure.



Bekanntlich liefert die Hemimellithsäure unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen einen Diester,[1] in der Kochhitze auch Spuren von Neutralester.[2]

Mit konzentrierter Schwefelsäure und wenig Methylalkohol gibt nun die Hemimellithsäure schon in kürzester Zeit reichliche Mengen von Neutralester.

4 *g* bei 100° getrockneter Hemimellithsäure wurden mit 40 *g* konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Nach wenigen Minuten war in der Kälte Lösung eingetreten. Nunmehr wurden 9·5 cm^3 Methylalkohol zugesetzt. Es trat starke Erhitzung und Gelbfärbung ein. Das Kölbchen mit der Lösung wurde nun noch 15 Minuten lang im Trockenkasten auf 100° erhitzt.

Nach dem Erkalten, Neutralisieren und Extrahieren mit Chloroform wurden 2·3 *g* Neutralester vom Schmelzpunkt 100° und hierauf nach dem Ansäuern 1·2 *g* saurer Ester vom Schmelzpunkt 140 bis 155° erhalten.

0·169 *g* des neutralen Esters lieferten 0·460 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	36·9	35·9

Das Resultat dieses Versuches legte es nahe, den V. Meyer'schen Versuch des Kochens von Hemimellithsäure mit Alkohol unter Zusatz von Mineralsäuren zu wiederholen.

Da nach den bisherigen Versuchen eine spezifische Wirksamkeit der Schwefelsäure nicht konstatierbar ist, wurde diese Säure, welche ein bequemeres Arbeiten gestattet als die von V. Meyer verwendete Salzsäure, benützt.

---

[1] Graebe und Leonhardt, Annalen, *290*, 217 (1896); V. Meyer und Sudborough, Berl. Ber., *27*, 1590 (1894); *29*, 840, Anmerkung (1896).

[2] V. Meyer, Berl. Ber., *29*, 1401 (1896).

5 *g* Hemimellithsäure wurden mit 10 *g* Schwefelsäure und 50 *g* Methylalkohol 12 Stunden lang gekocht. Nach Beendigung des Versuches konnten zirka 60% Trimethylester und über 30% Dimethylester isoliert werden. Dieser Befund läßt wohl nur die Erklärung zu, daß an der konstatierten Bildung so reichlicher Mengen Triester der Zusatz der großen Menge Schwefelsäure schuld sei; hiebei wird auch weitgehende Anhydrisierung der Hemimellithsäure stattfinden, worauf dann natürlich über den symmetrischen Monoester hinweg leicht vollkommene Esterifizierung statthaben kann.

Sonach wäre der ebenfalls entstehende Dimethylester kein Zwischenglied der Reaktion, was mit der von Graebe ihm zugeteilten Konstitution

—$COOCH_3$
—COOH
—$COOCH_3$

im Einklange steht.

Tatsächlich ließ sich beim Kochen dieses sauren Esters mit Schwefelsäure und Alkohol auch nicht spurenweise Bildung von Neutralester konstatieren. Dagegen war aber auch die Hauptmenge des Diesters verändert worden, denn aus der sauren Reaktionsflüssigkeit ließen sich nur mehr sehr geringe Mengen Substanz mittels Chloroform extrahieren. Isophtalsäureester war auch nicht entstanden.

Was nun die Konstitution des Diesters anbelangt, so ist wohl nach obigem die Möglichkeit, daß demselben die unsymmetrische Formel

—$COOCH_3$
—$OOOCH_3$
—COOH

zukomme, sehr gering.

Im Hinblick auf die Wichtigkeit des Gegenstandes und namentlich auch mit Rücksicht auf die später mitzuteilenden Versuche mit Mellithsäure, muß jedoch eine verläßlichere Konstitutionsbestimmung durchgeführt werden, als diejenige von Graebe und Leonhardt.

Diese Forscher haben nämlich[1] das Silbersalz des Esters der Destillation unterworfen: »Ein Teil verpuffte, doch konnte neben Benzol und Diphenyl eine geringe Menge eines niedrig schmelzenden Körpers erhalten werden, der beim Verseifen eine über 300° schmelzende Säure lieferte, welche in Wasser schwer löslich war und in Nadeln kristallisierte, also die Eigenschaften der Isophtalsäure besitzt.«

Solche pyrogene Reaktionen können nun aber nicht zu Konstitutionsbestimmungen herangezogen werden, da von verschiedenen Forschern (Goldschmiedt und Herzig,[2] Wegscheider,[3] Wegscheider und Lipschitz,[4] Kirpal[5] u. a.) bei derartigen Operationen Alkylwanderungen und Abspaltung von Carboxyl beobachtet worden ist.

Es wurde daher folgender Weg eingeschlagen, bei dem alle Operationen bei Zimmertemperatur ausgeführt wurden.

Zunächst wurde der Dimethylester mittels Thionylchlorid in das Säurechlorid, einen prachtvoll kristallisierenden, bei 84 bis 87° schmelzenden Körper übergeführt. Die Ausbeute ist quantitativ. Um zu beweisen, daß bei dieser Reaktion keine Umlagerung stattgefunden habe, was, obwohl an sich höchst unwahrscheinlich, doch nach den Beobachtungen Wegscheider's und Rušnov's[6] denkbar war, wurde das feingepulverte Chlorid in einen Vakuumexsikkator über Wasser gestellt.

Bereits nach 4 Stunden war der Schmelzpunkt des Produktes auf 125 bis 130° gestiegen. Nach weiteren 24 Stunden war die Substanz vollkommen chlorfrei und bestand aus reinem Dimethylester vom Schmelzpunkt 148 bis 150°.

Das reine Chlorid wurde nunmehr in eiskalten absoluten Äthylalkohol, in welchem Baryumcarbonat aufgeschwemmt war, eingetragen. Es trat langsame Lösung ein. Nach 3 Stunden wurde mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene farblose,

---

1 Annalen, *290*, 227 (1896).
2 Monatshefte für Chemie, *3*, 126 (1882).
3 Ebenda, *16*, 104 (1895).
4 Ebenda, *21*, 787 (1900).
5 Ebenda, *21*, 957 (1900).
6 Ebenda, *24*, 389 (1903).

apfelartig riechende Öl, welches den Dimethyläthylester der Trimellithsäure bildet, mittels Äther gesammelt, mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit.

4·8 *g* dieses Esters wurden — nachdem ein Vorversuch, bei welchem gekocht worden war, nicht das gewünschte Resultat ergeben hatte — mit 36·2 cm^3 Normalkalilauge 2 Tage lang im Schüttelapparate digeriert.

Es war noch etwas unveränderter Neutralester vorhanden, der durch Chloroform entfernt wurde. Nunmehr wurde angesäuert und die trübe Flüssigkeit wieder mit Chloroform — in welchem Hemimellithsäure sehr schwer löslich ist — ausgeschüttelt. Der Rückstand des Lösungsmittels wurde aus wenig heißem Wasser wiederholt umkristallisiert. So wurden schöne Nadeln erhalten, die unter Zersetzung bei 175° schmolzen.

Ein Teil der Substanz wurde in einer Retorte mit Kalilauge gekocht. Im Destillat konnte mittels der Lieben'schen Jodoformprobe Äthylalkohol nachgewiesen werden.

In einem anderen Teile des Produktes wurde durch Titration das Vorhandensein von zwei freien Carboxylgruppen konstatiert. Schließlich wurde noch eine Äthoxylbestimmung vorgenommen.

0·3362 *g* verbrauchen zur Neutralisation 28·3 cm^3 $^1/_{10}$ KOH.
0·288 *g* lieferten 0·278 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_6H_3(COOH)_2COOC_2H_5$	Gefunden
COOH.....	37·8	37·8
C_2H_5O.....	18·94	18·55

Es lag somit reiner Monoäthylester vor.

Es wurde nun durch Erhitzen von Hemimellithsäure im Nitrobenzolbade das Anhydrid dieser Säure dargestellt. Dasselbe lieferte beim Kochen mit Äthylalkohol einen Monoäthylester der sich als mit dem oben beschriebenen identisch erwies. Da der aus dem Anhydrid entstehende Ester nun unzweifelhaft die Formel

—COOH
—$COOC_2H_5$
—COOH

besitzt, so muß der Dimethyläthylester die Formel

—$COOCH_3$
—$COOC_2H_5$
—$COOCH_3$

und der saure Dimethylester die Formel

—$COOCH_3$
—COOH
—$COOCH_3$

haben.

Esterifizierung der Mellithsäure.

Wie schon Wöhler und Schwarz[1] sowie Kraut[2] gefunden und V. Meyer und Benfey[3] und van Loon[4] bestätigt haben, läßt sich die Mellithsäure:

—COOH
HOOC— —COOH
HOOC— —COOH
COOH

nach den üblichen Esterifizierungsmethoden mittels Alkohol und Mineralsäuren nicht alkylieren.[5]

---

[1] Annalen, *66*, 49 (1847).

[2] Journal für prakt. Chemie, *87*, 64 (1862).

[3] Berl. Ber., *27*, 1589 (1894).

[4] Berl. Ber., *28*, 1270 (1895).

[5] Erdmann und Marchand haben übrigens — was weder V. Meyer noch Werner erwähnen — die Angabe gemacht, schwefelsäurehaltige Mellithsäure durch andauerndes Kochen mit Äthylalkohol partiell esterifiziert zu haben. Annalen, *68*, 331 (1848).

Nach Werner[1] ist dies »insofern anormal, als das Verhalten der anderen Polycarbonsäuren bei der Esterifizierung in der Kälte die Bildung eines sauren Esters erwarten ließe«.

Es scheint mir indessen doch ein wesentliches Moment die Mellithsäure von den anderen Polycarbonsäuren zu unterscheiden, nämlich die allseitige Substitution, welche jedes einzelne Carboxyl zu einem sterisch behinderten macht. Werden doch die anderen Polycarbonsäuren, welche hier in Betracht kommen, nämlich die Hemimellithsäure, die Prehnitsäure und die $\alpha\beta\gamma$-Pyridintricarbonsäure in der Kälte nur an den nicht behinderten Carboxylen esterifiziert. Die halogen- und nitrosubstituierten Phtalsäuren, welchen zweifellos die Oxylaktonformel zuzuteilen ist, kommen hier nicht in Frage.

Wird Mellithsäure mit konzentrierter Schwefelsäure (in welcher sie nur sehr schwer löslich ist) und Methylalkohol in der Kälte stehen gelassen, so ist selbst nach längerer Zeit keine Einwirkung zu erkennen.

Wird dagegen die Lösung einige Zeit lang im Benzolbad erhitzt, so werden reichliche Mengen von sauren Estern gebildet; steigert man die Temperatur auf 100°, so bildet sich neben sauren auch Neutralester. Über 100° endlich tritt die Bildung der sauren Ester zurück und es entsteht Hexamethylester in guter Ausbeute.

Von zahlreichen Versuchen seien die folgenden angeführt:

2 *g* trockenes mellithsaures Ammon in 20 cm^3 Schwefelsäure in der Hitze gelöst und nach dem Wiedererkalten mit 8 cm^3 Methylalkohol versetzt, wurden im Benzolbade 3 Stunden lang digeriert. Die erkaltete Flüssigkeit wurde unverdünnt mit Chloroform extrahiert, welches 0·36 *g* saure Ester hinterließ.

2 *g* freie Mellithsäure, ebenso behandelt, lieferten 0·42 *g* Estergemisch.

2 *g* Ammonsalz, $2^1/_2$ Stunden auf 100° erhitzt, lieferten 1·3 *g* Estergemisch, wovon 0·6 *g* in Soda löslich waren.

2 *g* mellithsaures Ammon, 12 Stunden lang mit 10 cm^3 Schwefelsäure und 50 cm^3 Methylalkohol auf dem Wasserbade gekocht, lieferten weder neutralen noch sauren Ester.

---

[1] Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, p. 394.

2 *g* Mellithsäure, mit 20 cm^3 Schwefelsäure und 8 cm^3 Alkohol eine Stunde lang auf 105° erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde in Wasser gegossen, wobei sich 0·75 *g* Neutralester abschieden. Das Filtrat, mit Soda neutralisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt, lieferte noch 0·017 *g* Neutralester, der demnach in Wasser etwas löslich ist.[1] Die ausgeschüttelte Lösung wurde wieder angesäuert und lieferte nunmehr noch 0·45 *g* saure Ester.

In mehreren anderen Versuchen wurden übrigens viel geringere Ausbeuten an Ester erhalten, und zwar hatte es den Anschein, als ob die Esterifizierung um so unvollkommener sei, je reiner die angewandte Säure war. So ergab eine von Merk bezogene und noch weiter durch Auskochen mit Eisessig gereinigte Säure bei Temperaturen unter 100° überhaupt keinen Neutralester, ein Sammlungspräparat dagegen, welches noch gelblich gefärbt und undeutlich kristallisiert war (das im übrigen so gut wie quantitativ in das charakteristische, schön kristallisierende Ammonsalz übergeführt werden konnte), ergab jedesmal gute Ausbeuten, auch an Neutralester. Ebenso ergiebig war ein verwittertes, aber sonst reines Ammonsalz der Sammlung, während das schon erwähnte Merk'sche Präparat auch nach dem Umwandeln ins Ammonsalz und Trocknen nur unbefriedigende Ausbeuten gab.

Über 100°, am besten bei 120 bis 125° liefern alle Präparate reichliche Mengen an Neutralester, die Menge der sauren Ester wird dagegen sehr gering.

2 *g* Mellithsäure, mit 30 cm^3 Schwefelsäure und 12 cm^3 Methylalkohol eine Stunde lang auf 120 bis 125° erhitzt, ergaben neben Spuren von saurem Ester 1·4 *g* Hexamethylester.

Die mit Chloroform erschöpfte wässerige Lösung wurde mit Baryumcarbonat in der Kochhitze neutralisiert. Der im wesentlichen aus Baryumsulfat bestehende Niederschlag lieferte beim Auskochen mit Wasser eine kleine Menge mellithsauren Baryts.

[1] Das Gleiche hat V. Meyer beim neutralen Hemimellithsäureester beobachtet.

Das Filtrat vom Baryumsulfat wurde auf dem Wasserbade konzentriert und nochmals filtriert.

In der Kälte schieden sich reichliche Mengen von großen wasserklaren Kristalltafeln ab, welche beim Stehen über Schwefelsäure verwitterten.

Beim trockenen Erhitzen sowie beim Kochen einer konzentrierten wässerigen Lösung wurde die Substanz unter Abscheidung von Baryumsulfat zersetzt.

Dieses Verhalten ließ auf das Vorliegen von methylschwefelsaurem Baryum, dessen Bildung leicht verständlich ist, schließen. Eine Analyse lieferte denn auch den erwarteten Zahlenwert.

0·6616 *g* exsikkatortrockene Substanz, mit Schwefelsäure abgeraucht, hinterließen 0·430 *g* Baryumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Ba	38·0	38·2

Andere Substanzen ließen sich im Filtrate von methylschwefelsaurem Baryum nicht auffinden.

Der neutrale Mellithsäureester zeigte alle in der Literatur für diese Substanz angegebenen Eigenschaften. Aus verdünntem Aceton kristallisiert er in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 182 bis 184°.

Die Methoxylbestimmung ergab aus 0·143 *g* Substanz 0·468 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	43·7	43·2

Der Mellithsäureester dürfte wohl die methoxylreichste Substanz sein, welche bis jetzt zur Analyse gelangte. Es darf wohl der gute Ausfall der Bestimmung als ein neuerlicher Beweis für die so oft erprobte Trefflichkeit dieser eleganten Methode betrachtet werden.

Es sei an dieser Stelle gestattet, einen kleinen Apparat zu beschreiben, mit welchem die vorliegenden Analysen und seither noch viele andere ausgeführt wurden.

Bei *a* wird das an dieser Stelle ausgezogene Rohr *b* in das übliche Kochkölbchen eingesetzt. *b* dient als Luftkühler und trägt zur Sicherheit eine kugelförmige Erweiterung *c*. In *d*, welches von unten durch einen Korkstopfen verschlossen wird, füllt man nach dem Umkehren des Apparates etwas Wasser und einige Milligramme roten Phosphor ein. Bei *e* taucht das Ableitungsrohr in die alkoholische Silbernitratlösung.

Der Apparat ist leicht und billig herstellbar, wenig zerbrechlich und leicht zu reinigen.

Er kann mit gleich gutem Erfolg auch für die Bestimmung von Alkyl am Stickstoff benützt werden.

Die Länge von *b* bis zur Biegung beträgt 50 *cm*, der Durchmesser 10 *mm*, der Inhalt von *d* 15 cm^3.

Die durch Chloroform extrahierbaren sauren Mellithsäureester bilden ein bei Wasserbadtemperatur schmelzendes Gemisch. Durch oft wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Wasser wurde daraus ein einheitlich aussehender, schwerst löslicher Anteil isoliert. Nach der Analyse ist diese Substanz der

Mellithsäurepentamethylester.

Diese Substanz, welche in heißem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich ist, wird in Form langer, seideglänzender Nadeln vom Schmelzpunkt 141 bis 144° erhalten. Obwohl Kristallform und Methoxylbestimmung zeigen, daß das Produkt einheitlich ist, muß doch aus dem nicht sehr scharfen und vor allem auffallend niedrigen Schmelzpunkt auf eine noch anhaftende Verunreinigung geschlossen werden. Übrigens wird auch der Schmelzpunkt des Hexamethylesters durch minimale Beimengungen um 30 bis 40° herabgedrückt.

0·123 *g* gaben 0·344 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	37·5	36·8

Wird dieser Pentamethylester mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure auf eine 100° nicht übersteigende Temperatur gebracht, so bleibt er unverändert. Wird aber diese Operation bei 120 bis 125° ausgeführt, so geht er teilweise in Neutralester über.

Diese Beobachtung läßt wohl nur die Erklärung zu, daß die sterischen Behinderungen, mit steigender Temperatur immer schwächer werdend, über 100° ganz in Wegfall kommen.

Dementsprechend werden auch, wie schon erwähnt, beim Esterifizieren der Mellithsäure bei 120 bis 125° keine merklichen Mengen an sauren Estern gebildet.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten **Abteilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere, sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIII. BAND. VIII. HEFT.

JAHRGANG 1904. — OKTOBER.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 2 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1904.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.
IN KOMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 8. Heftes, Oktober 1904 des CXIII. Bandes, Abteilung II b der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Preis des ganzen Heftes: 2 K 10 h = 2 Mk. 10 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIII. BAND. VIII. HEFT.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Kinetik der Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters

(I. Mitteilung)

von

Arthur Praetorius.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

In einer Abhandlung über die Verseifung der Carbon- und Sulfonsäureester[1] stellt Prof. Rud. Wegscheider die Differentialgleichungen des zeitlichen Verlaufes der Verseifung dieser Ester auf. Die wesentlichen Unterschiede in der Verseifung beider Esterarten liegen einerseits darin, daß im Gegensatze zu den Carbonsäureestern die Sulfonsäureester durch Wasser allein in erheblichem Maße verseift werden, andrerseits aber sind Säuren, soferne sie keine Nebenreaktionen bewirken, bei der Verseifung der Sulfonsäureester ohne Einfluß. Die Grundlagen dieser theoretischen Betrachtungen bilden einige vorläufige Versuche von R. Wegscheider und M. Furcht[2] und einige Versuchsreihen von Kastle, Murrill und Frazer.[3] Diese Versuche sind für den vorliegenden Zweck teils nicht in dem entsprechenden Umfang angestellt, teils nicht mit der genügenden Genauigkeit durchgeführt worden, um die von

[1] Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. 41, p. 52 (1902).

[2] Monatshefte für Chemie, Bd. 23, p. 1097 (1902).

[3] Americ. Chem. Journ., Bd. 19, p. 894 (1897).

R. Wegscheider aufgestellten Formeln entscheidend prüfen zu können.

Über Prof. Wegscheider's Anregung habe ich es unternommen, seine vorgeschlagenen Formeln auf ihre Richtigkeit mit möglichster Genauigkeit zu prüfen und hierdurch die Grundlagen der Theorie rückwirkend zu verfestigen.

Theoretischer Teil.

Hier sollen die Verseifungen des Benzolsulfosäuremethylesters durch Wasser, Säuren mit Ausschluß jener, die in Nebenreaktionen eingehen und welche im Vereine mit den Resultaten der Verseifung mit wechselnden Wasserkonzentrationen einen später zu veröffentlichenden Teil der Abhandlung bilden sollen, und durch Alkalien behandelt werden. Die näheren Umstände bei den einzelnen Versuchsreihen werden im experimentellen Teile näher berührt werden, aus welchen auch der Grad der Genauigkeit und Umfang der Erprobung entnommen werden kann.

A. Verseifung in rein wässeriger Lösung.

Der zeitliche Verlauf der Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters bei konstanter Temperatur durch Wasser allein wird durch die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = K_1 C_E C_{H_2O} \qquad (1)$$

beschrieben, worin dx die pro Volumeinheit in dem Zeitteilchen dt verseifte Menge des Esters, K_1 eine Konstante, C_E, C_{H_2O} die zu dem betrachteten Zeitpunkte gehörigen Konzentrationen des Esters beziehungsweise des Wassers bedeuten. Ist die Wasserkonzentration C_{H_2O} sehr groß gegenüber der Esterkonzentration C_E, so wird C_{H_2O} durch den infolge der Verseifung entstehenden Wasserverbrauch nicht erheblich geändert und kann daher als konstant angesehen werden. Das gibt aber

die Differentialgleichung für Verseifungen in rein wässeriger Lösung

$$\frac{dx}{dt} = KC_E, \tag{1'}$$

worin K das konstante Produkt $K_1 C_{H_2O}$ bedeutet.

Nennt man die in der Volumseinheit der wässerigen Lösung zur Zeit $t = 0$ vorhandene Estermenge A, die zur Zeit t verseifte Estermenge x, so ist $C_E = A—x$ und Gleichung (1') kann geschrieben werden:

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x). \tag{2}$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich die Dimension der Konstanten K als $[K] = t^{-1}$,[1] wenn t das Symbol für Zeitgrößen ist. Die Konstante K hängt demnach nicht von den Konzentrationen, sondern nur von dem gewählten Zeitmessungssystem ab und ihr Zahlwert ist der Größe der Zeiteinheit proportional.

Die Integration der Gleichung (2) gibt bekanntlich

$$K = \frac{1}{t} \log \text{nat} \frac{A}{A-x}. \tag{3}$$

Berechnet man nach dieser Gleichung den Wert von K, so erweist er sich als gut konstant und verifiziert hiermit die gemachte Annahme, daß bei großem Wasserüberschuß (wässerige Lösung) die Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters wie monomolekular verläuft.

Für Minuten als Zeiteinheit und bei einer konstanten Temperatur von 25° C. ergibt sich aus 16 Bestimmungen der Wert von K zu

$$K = 0 \cdot 0007015 \pm 0 \cdot 0000037.$$

R. Wegscheider und M. Furcht[2] haben auf Grund vorläufiger, zu anderen Zwecken ausgeführter Versuche die Konstante K auf ungefähr 0·0006 geschätzt, welcher Zahlenwert

---

[1] Ostwald, Allgemeine Chemie, II (2), p. 231.

[2] Monatshefte für Chemie, Bd. 23, p. 1097 (1902).

mit obigem Wert ohneweiters vergleichbar ist, da sie ebenfalls Minuten als Zeiteinheit verwendet haben. Die Schätzung gab also die Größenordnung richtig wieder.[1]

Kastle, Murrill und Frazer[2] haben am *p*-Brombenzolsulfosäureäthylester, den sie in Acetonlösung mit Wasserüberschuß verseiften, qualitativ die gleichen Verhältnisse vorgefunden.

B. Verseifungen in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Säuren, deren Anionen mit dem Ester in keine Nebenreaktionen eingehen.

Schon die Gültigkeit der Gleichung (1) auf p. 942 läßt erkennen, daß die Wasserstoffionen nicht in erheblichem Maße katalysierend wirken können, da nach Maßgabe der Verseifung des Esters Benzolsulfosäure entsteht, die als starke Säure und insbesondere bei den in Betracht kommenden Konzentrationen als völlig dissoziiert angesehen werden kann.

Eine zu berücksichtigende Katalyse durch Wasserstoffionen bei wässerigen Verseifungen würde die Wasserverseifungskonstante beeinflussen und führt zur Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x)+\varkappa(A-x)(B+x), \tag{4}$$

worin A und x die frühere Bedeutung besitzen. Das hinzugetretene Glied $\varkappa(A-x)(B+x)$ leitet sich aus

$$\varkappa C_E C_{H^\cdot} = \varkappa(A-x)(B+x)$$

her, wo $\varkappa$ eine Konstante, B die zur Zeit $t = 0$ pro Volumeinheit gebildete Menge der Benzolsulfosäure bedeutet.

Die Gleichung (4) liefert als Integral

$$K+\varkappa(A+B) = \frac{1}{t}\log\text{nat}\left[\frac{A}{A-x}\left(1+\frac{\varkappa}{K+\varkappa B}x\right)\right]. \tag{5}$$

[1] Prof. Wegscheider ersucht mich, mitzuteilen, daß der dort mit $K = 0\cdot 0006$ berechnete Wert von x mit einem Rechenfehler behaftet ist. Es soll heißen: 7·17.

[2] L. c.

Entspricht Gleichung (5) den Tatsachen, so kann der bei der Wasserverseifung berechnete Wert von $\frac{1}{t}\log\text{nat}\frac{A}{A-x}$ nicht konstant sein, denn erst durch Hinzufügung des veränderlichen Gliedes $\frac{1}{t}\log\text{nat}\left(1+\frac{\varkappa}{K+\varkappa B}x\right)$ erhält man eine Konstante, die übrigens von der Anfangskonzentration des Esters und der Säure abhängt.

Die Konstanz des Ausdruckes $\frac{1}{t}\log\text{nat}\frac{A}{A-x}$ beweist sohin, daß $\varkappa = 0$ oder gegen K sehr klein ist. Die Vernachlässigung von $\varkappa$ führt Gleichung (5) auf Gleichung (3) zurück.

Um nicht etwa einen kleinen Wert von $\varkappa$ zu übersehen, wurden in schwefelsaurer Lösung Verseifungen des Esters durchgeführt, was auf eine Vergrößerung des B hinauskommt und eine Verschiebung der Konstanten K deutlicher hervortreten lassen müßte. Da auch in diesen Fällen K gut konstant blieb, so lassen sich die Ergebnisse in den Satz zusammenfassen, daß bei einer Temperatur von 25° durch Wasserstoffionen die Verseifung mit Wasser nicht merkbar katalytisch beeinflußt wird; der von manchen Säuren auf diese Verseifung ausgeübte Einfluß muß daher als eine Wirkung ihres Anions betrachtet werden.

Die Beobachtungen von Kastle, Murrill und Frazer[1] am *p*-Brombenzolsulfosäureäthylester führen zu dem gleichen Schlusse, wie Wegscheider bereits hervorgehoben hat.

C. Verseifung in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Alkalien.

Bei der Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Alkalien darf die verseifende Wirkung des Wassers allein nicht außeracht gelassen werden. Demgemäß erhält man die Differentialgleichung für die alkalische Verseifung, wenn man zu Gleichung (1), p. 942, noch das Glied $+K_2 C_E C_{OH}$, entsprechend der verseifenden Wirkung der OH-Ionen, deren Konzentration zur betrachteten

[1] L. c.

Zeit C_{OH} beträgt, hinzufügt. C_E bedeutet die eben vorhandene Esterkonzentration, K_2 die Konstante der OH-Verseifung. Die vollständige Gleichung lautet also:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 C_{H_2O} C_E + K_2 C_E C_{OH}. \tag{6}$$

Für die alkalische Verseifung von Carbonsäureestern gilt bekanntlich der Ausdruck

$$\frac{dx}{dt} = K_2 C_E C_{OH}, \tag{7}$$

der aber nicht, wie im experimentellen Teile gezeigt werden wird, den tatsächlichen Verlauf dieser Verseifung bei den Sulfosäureestern wiedergibt.

Nennt man die im Volumen $V=1$ der wässerig-alkalischen Lösung, in welcher das Wasser wieder im Überschusse sei, enthaltene Estermenge zur Zeit $t=0$ A, die Alkalimenge B, wobei die Maßzahlen A und B sich auf die gleiche Einheit beziehen sollen,[1] so hat man aus Gleichung (6), wenn man noch x die in obiger Einheit gemessene, zur Zeit t in der Volumseinheit verseifte Estermenge nennt,

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x) + K_2 (A-x)(B-x). \tag{8}$$

Die Dimension von K_2 ist

$$[K_2] = t^{-1} c^{-1} = t^{-1} v a^{-1},$$ [2]

worin t Zeitgrößen, c Konzentrationsgrößen, v Volumsgrößen und a Massen symbolisieren. Während K bloß von der Zeiteinheit abhängig ist, so wird K_2 außer von dieser noch durch die Einheiten des Volums und der Masse beeinflußt. Der Zahlwert von K_2 ist demnach der Größe der Zeit- und Masseneinheit direkt, der Größe der Volumseinheit jedoch verkehrt proportional.

[1] Die Estermenge A wird durch den zur völligen Verseifung erforderlichen Alkaliverbrauch gemessen.

[2] Ostwald, Allgemeine Chemie, 2. Aufl.; II [2], p. 231.

Die Gleichung (8) liefert als ihr Integral

$$K+K_2(B-A) = \frac{1}{t}\log\text{nat}\frac{[K+K_2(B-x)]A}{[K+K_2B](A-x)}. \qquad (9)^1$$

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, daß die Gleichung (6) auch für saure Lösungen, beziehungsweise im Falle $B < A$ auch nach dem völligen Verbrauch des Alkalis gilt, während Gleichung (8) beziehungsweise (9) ihre Anwendbarkeit bei dem Punkte verlieren, wo durch die Verseifung das Alkali eben aufgebraucht ist und die Lösung sauer zu werden beginnt. In sauren Lösungen ist C_{OH} sehr klein und kommt daher nicht in Betracht. Hingegen wird von dem Punkte $x = B$ an die Alkalikonzentration in der Rechnung negativ, was keine reale Bedeutung hat. Man darf eben dann nicht mehr die Hydroxylionenkonzentration durch die Alkalikonzentration ersetzen.

Diese Gleichung läßt sich so auf ihre Gültigkeit prüfen, daß die aus ihr berechneten Werte von K_2 sich als konstant erweisen.

In Bezug auf die Größe K_2 ist Gleichung (9) transzendent, K_2 kann daher durch Näherungsmethoden berechnet werden, was mit beliebiger Genauigkeit geschehen kann.

Trotzdem K_2 gegen Versuchsfehler ziemlich empfindlich ist, ergeben sich die aus 52 Bestimmungen mit Hilfe der Newton'schen Näherungsmethode berechneten Werte von K_2 als genügend konstant, womit die Gültigkeit der diesbezüglichen Ansätze bewiesen wird.

Um vergleichbare Zahlenwerte von K_2 zu erhalten, sind dieselben alle auf jene Werte umgerechnet, die sie annehmen würden, wenn die Volumseinheit 50 cm^3, die Zeiteinheit Minuten und die Alkalimengeneinheit die Menge Alkali eines Kubikzentimeters normaler Barytlösung sind.

Das Mittel von K_2 in Bezug auf diese Einheiten und für eine angewendete Temperatur von 25·0° C. beträgt

$$K_2 = 0 \cdot 001055.$$

[1] Wegscheider und Furcht, Monatshefte für Chemie, Bd. 23, p. 1100 (1902).

Wählt man als Konzentrationseinheit ein Mol pro Liter, so erhält man $K = 0\cdot05275$.

R. Wegscheider und M. Furcht[1] haben die Konstante K_2 bei 25° C. und Anwendung der letzterwähnten Einheiten auf 0·05, also ziemlich übereinstimmend geschätzt.

Ob nun die Verseifung mit Alkalien in wässeriger Lösung als eine Wirkung des Wassers, welche die OH-Ionen katalytisch beschleunigen, oder als eine Wirkung der OH-Ionen, welche dann die H-Ionen katalytisch beschleunigen, aufgefaßt werden muß, soll in einer folgenden Abhandlung untersucht werden. Beide Möglichkeiten hat bereits R. Wegscheider[2] aufgestellt und die Formeln hiefür angegeben.

Experimenteller Teil.

A. Darstellung des Benzolsulfosäuremethylesters.

Den Ausgangspunkt für die Darstellung des Esters bildete das benzolsulfosaure Natrium, welches nach der Vorschrift von Gattermann[3] aus Benzol und Schwefelsäure erhalten wurde. Mit dem bei 110° getrockneten Salz wurden einige Esterifizierungsversuche gemacht, von denen nur die Behandlung des Salzes mit der drei- bis vierfachen Menge Dimethylsulfat bei einer Temperatur von 150 bis 160° durch zirka zwei Stunden befriedigende Resultate ergab. Es konnten bei der Aufarbeitung zirka 90% der theoretischen Estermenge isoliert werden.[4] Der Brei aus dem Natriumsalz und Dimethylsulfat wurde nach der Reaktion zu einer durchscheinenden, kleisterartigen Masse. Zur Aufarbeitung wurde sie mit viel kaltem

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 23, p. 1104 (1902).

[2] Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. 41, p. 55 (1902).

[3] Gattermann, Praxis des organ. Chemikers, 1. Aufl., p. 217.

[4] Seinerzeit unbekannt mit den Angaben Ullmann's über die Bildung der Sulfosäureester aus Natriumsalz und Dimethylsulfat (Lieb. Ann., Bd. 327, p. 117 [1902]), habe ich im wesentlichen dieselben Bedingungen dieser ausgezeichneten Esterifikationsmethode für die Benzolsulfosäure als die besten befunden, welche Ullmann für die Naphtalinsulfosäure ermittelt hat.

Wasser ausgeschüttelt, um das gebildete methylschwefelsaure Natrium zu entfernen, während Ester und Dimethylsulfat als Schichte sich abschieden. Nimmt man zu wenig Wasser, so tritt die Schichtentrennung sehr langsam ein. Dies wurde einige Male wiederholt. Da der Ester im Wasser etwas löslich ist,[1] so ist hier der auf die theoretische Ausbeute fehlende Esterbetrag von zirka 10% zu suchen. Das feuchte Dimethylsulfat-Estergemenge wird bei vermindertem Drucke (12 *mm*) und Durchleiten von über Schwefelsäure getrockneter Luft von den Wasseranteilen befreit und bei möglichst vermindertem Drucke fraktioniert.

Bei zirka 82° C. und einem Drucke von 13 *mm* Quecksilbersäule ging Dimethylsulfat über, bei 120° C. zeigten sich bereits im Dimethylsulfatkolben Esterschlieren und bei 149° C. und 13 *mm* Quecksilbersäule ging reiner Ester über.[2]

Von jeder neuen Esterfraktion wurde eine Wasserverseifung gemacht und aus den übereinstimmenden Konstanten der verschiedenen Fraktionen auf die Reinheit derselben geschlossen. Länger gestandene Estervorräte wurden immer vor Verwendung fraktioniert.

Hervorzuheben ist noch die schlechte Ausbeute an Ester, wenn zur Darstellung nicht reines, aus absolutem Alkohol umkristallisiertes Natriumsalz verwendet wurde.

B. Die Apparatur.

Als Thermostat diente ein großer Ostwald'scher Thermostat mit Toluolregulator und Schaufelrührwerk, das von einem Heißluftmotor angetrieben wurde. Die Temperatur blieb bei 25° C. innerhalb kaum bemerkbarer Schwankungen an einem Zehntelgradthermometer konstant. Das Thermometer wurde auf seine Zuverlässigkeit durch seine Angaben des Eispunktes (gef. 0·0° C.) und Umwandlungspunkt des reinen Glaubersalzes (gef. 32·40° C.) geprüft. Es erwies sich als genau.

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 23, p. 1096 (1902).

[2] Nach Krafft geht bei 150° C. und 15 *mm* Druck reiner Ester über. Bd. 25, p. 2256 (1902).

Sämtliche Verseifungsgefäße waren aus Jenaer Normalglas und wurden vor jeder Versuchsreihe gedämpft. Als Verschluß dienten Kautschuk- und paraffinierte Korkstoppeln, die durch Drahtschleifen niedergehalten wurden. Die zur Bestimmung der Esterkonzentration verwendeten Rückflußkühler und Kolben waren gleichfalls aus Jenaer Glas und durch abwärtshängende Natronkalkröhren gegen Luftkohlensäure geschützt.

Die Meßgeräte wurden, soweit es anging, ebenfalls gedämpft und alle sorgfältig geeicht und die Abweichungen in Korrektionstabellen vermerkt.

Die Pipetten wurden durch Auswägen mit Wasser geeicht, wobei der Auftrieb der Luft und ihre Feuchtigkeit, die Wägung mit Messinggewichten, die Lufthältigkeit des Wassers und die Temperatur berücksichtigt wurden. Bei der 50 *cm*³-Pipette betrug der mittlere Fehler weniger als $\pm 0\cdot5\,^0/_{00}$ des Gesamtvolums, bei der 100 *cm*³-Pipette $\pm 0\cdot06\,^0/_{00}$ des Gesamtvolums. Die Pipetten waren auf Ausfluß, Anlegen und Ausblasen geeicht, ihre Ausflußzeit betrug zirka 50 Sekunden.

Die Büretten wurden nach der Ostwald'schen Methode mit der auf $0\cdot5\,^0/_{00}$ mit Berücksichtigung obgenannter Umstände genau geeichten Kalibrierpipette von 1 *cm*³ Inhalt korrigiert. Die Büretten wurden alle sorgfältig gegen Luftkohlensäure geschützt durch abwärtshängende Natronkalkröhren. Insbesondere war dies bei der Barytbürette notwendig, denn die geringsten Spuren von gebildetem Bariumcarbonat bewirkten, abgesehen von der Titeränderung, das Hängenbleiben von Tropfen in der Bürette und machten die Messungen hiemit unzuverlässig.

Die Zeitmessungen erfolgten anfangs mit einer gewöhnlichen Taschenuhr, da Zeitfehler von geringem Einfluß sind; hiebei betrug der Fehler zirka $0\cdot03\,^0/_0$. Späterhin wurde jedoch ein Chronometer verwendet.

Die Titrierflüssigkeiten wurden für jede neue Versuchsreihe frisch gestellt und zur Herstellung Leitfähigkeitswasser, welches auch zur Bereitung der Verseifungslösungen diente, verwendet. Das destillierte Wasser wurde durch Durchleiten von reiner, staub- und kohlensäurefreier Luft verbessert und jedesmal vor der Verwendung die Leitfähigkeit desselben

bestimmt. Die Leitfähigkeiten schwankten zwischen 1·19 bis 2·00.10^{-6} reziproke Ohm pro Zentimeterwürfel und für die Zwecke der Verseifung und Titrierung war daher das Wasser genügend rein.

Die Barytlösung wurde nach Ostwald's Angaben[1] bereitet und vollkommen klar erhalten und ihr Titer mit Kaliumtetroxalat, das von Merck in Darmstadt bezogen wurde, gestellt. Die Barytlösungen waren zirka $^1/_{20}$- bis $^1/_{40}$ normal.

Die Salzsäurelösung wurde wie die Barytlösung bereitet, jedoch im Titer meist stärker gehalten.

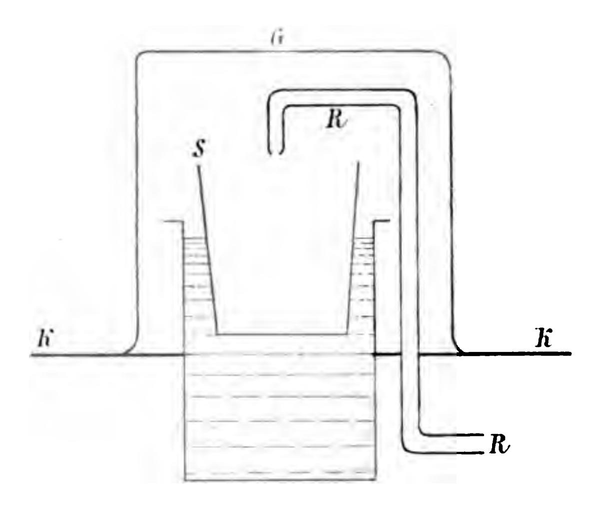
Natronlauge wurde ebenfalls als Alkali bei den Verseifungen und Titrationen verwendet. Da es wegen des als Indikator verwendeten Phenolphtaleïns darauf ankam, kohlensäurefreie Lauge zu erhalten, wurde sie aus metallischem Natrium bereitet. Anfangs wurden in einen ziemlich vollen Jenenserkolben kleine Natriumstücke eingetragen. Diese Methode erwies sich nicht als zweckmäßig, weil eine größere Natriumfläche der Luft ausgesetzt wurde, andrerseits blieben an den Natriumstückchen Filterfasern hängen, die dann in der Lösung schwammen.

Von den zur Bereitung der Natronlauge aus Metall vorgeschlagenen Methoden scheint wohl die direkte Betropfung mit Wasser die zweckmäßigste zu sein.[2] Für die vorliegenden Zwecke wurde die Betropfmethode verwendet und einige Verbesserungen angebracht. Ein Silbertiegel *S* (siehe die Figur) wurde in ein mit Leitfähigkeitswasser (CO_2 hältiges Kühlwasser nicht brauchbar) gefülltes Becherglas eingehangen. Dieses Becherglas stak passend in einem Karton *K*, durch welchen auch passend die mehrfach gebogene Glasröhre *R* geht, die mit Hilfe eines vom Kartonrande zum Loch für die Röhre führenden Scherenschnittes eingeführt wurde. Durch diese Röhre tropft, von einem Quetschhahne reguliert, das Leitfähigkeitswasser. Über die Röhre und den Tiegel wird nun das Becherglas *G* gestülpt, das auf der Kartonfläche ruht. In den trockenen Silbertiegel wird ein zirka 2 cm^3 großes Stück

[1] Ostwald-Luther, Physik.-chem. Messungen, p. 453.

[2] Ebenda, p. 424.

abgetrockneten Natriums getan, das Becherglas G aufgestülpt und aus der Röhre R auf das Natrium Wasser tropfen gelassen. Der sich entwickelnde sehr reine Wasserstoff verdrängt die Luft aus G, das nicht zu groß genommen werden darf, und bewirkt so einen kohlendioxydsicheren und gefahrlosen Abschluß. Wird gegen Ende der Umsatz durch Ätznatronüberschuß träger, so mäßigt man auch den Wasserzufluß, damit nicht etwa das Natrium, von einer zufälligen Natriumhydroxydrinde plötzlich befreit, in eine allzu wasserreiche Lauge kommt.



Hiebei wird auch das durch eine rege Gasentwicklung hervorgerufene Verspritzen der dicklichen Lauge vermieden.

Tritt keine Gasentwicklung mehr ein, so löst man durch Zutröpfeln den am Boden liegenden, vollständig natriumfreien Ätznatronkuchen auf, wobei das nunmehr heiße Kühlwasser die Lösung unterstützt. Diese starke Lauge wurde in einen mit Leitfähigkeitswasser vorbereiteten Kolben aus Jenaer Glas gegossen, geschüttelt, kohlendioxydsicher verschlossen und bei 25° C. ihr Titer gestellt.

Als Indikator wurde bei den Titrationen Phenolphtaleïn angewendet und die zum Eintritt einer bestimmten Rotfärbung erforderliche Barytmenge bei verschiedenen Titerstärken und Volumsverhältnissen jedesmal bestimmt und in Rechnung

gezogen. Das Phenolphtaleïn war in Methylalkohol gelöst und es wurden jedesmal zwei Tropfen der zu titrierenden Flüssigkeit zugesetzt.

C. Die Verseifungen.

1. Wasserverseifungen.

Die wässerige Lösung des Benzolsulfosäuremethylesters wurde durch Schütteln von Ester und Leitfähigkeitswasser im Jenenserkolben hergestellt und von dem ungelösten Ester durch Filtration durch ein nasses Filter getrennt. Die Löslichkeit[1] des Esters in Wasser ist sehr gering. Bei 25° C. lösen sich 3·12 *g* Ester in 1 *l* Wasser, welche gesättigte Lösung $^1/_{55}$ normal ist.

Die zur Verseifung bestimmten wässerigen Esterlösungen wurden bei zirka 15 bis 18° C. hergestellt und im Thermostaten auf 25·0° C. gebracht. Die erste Titration wurde nach dem Einstellen in den Thermostaten in ungefähr $^3/_4$ bis einer Stunde gemacht. Diese diente bloß als Orientierung für die Titration, während bei der sogleich darauffolgenden Titration der Nullpunkt der Zeit genommen wurde. Zur Titration gelangten immer je 50 cm^3. Als Zeitpunkt wurde das Mittel aus der Anfangs- und Endzeit des Titrierens genommen.

Die zur Zeit $t = 0$ vorhandene Esterkonzentration A wurde durch die Differenz aus der Säuremenge E, die durch vollständige Verseifung von 50 cm^3 wässeriger Esterlösung von 25·0° C. erhalten wird, und der in 50 cm^3 bis zur Zeit $t = 0$ gebildeten Säuremenge ermittelt. Die von hier an gerechnete Zunahme der Säuremenge pro 50 cm^3 stellt das in die Rechnung für die Wasserverseifung eingeführte x dar.

Die Säuremenge E, welche der Menge des in 50 cm^3 Lösung überhaupt vorhanden gewesenen Esters entspricht, wurde in der Weise ermittelt, daß in die auf p. 950 erwähnten, mit Rückflußkühlern versehenen Kolben der Genauigkeit halber 100 cm^3 wässerige Esterlösung von 25·0° C. gebracht und einige Stunden durch den heißen Luftstrom einer kleinen Flamme

[1] R. Wegscheider und M. Furcht, Monatshefte für Chemie, Bd. 23, p. 1096 (1902).

eben im schwachen Sieden erhalten wurden. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden die Kolben von den Rückflußkühlern entfernt und die Titration vorgenommen. Durch das Kochen der wässerigen Esterlösung für sich wurde der allergrößte Teil des noch vorhandenen Esters verseift. Zur vollständigen Zersetzung der noch unverseift gebliebenen Esterspuren wurden nun einige Kubikzentimeter der zur Titration verwendeten Barytlösung zugesetzt und die Lösung der vorhergegangenen Behandlung unterworfen. Die kalte Lösung wurde mit der Salzsäure angesäuert und mit der Barytlösung zurücktitriert. So lange sich ein Alkaliverbrauch zeigte, wurde neuerlich mit Barytlösung weiterverseift. Alle hier in Betracht kommenden Operationen wurden so durchgeführt, daß die Esterlösungen möglichst kurz mit der Außenluft in Berührung kamen, da bei den angewendeten Verdünnungen der Lösungen (Esterlösung zirka $^1/_{55}$-, Titrierflüssigkeiten zirka $^1/_{20}$- bis $^1/_{40}$-normal) und Phenolphtaleïn als Indikator der Kohlendioxydgehalt der Luft sich sehr merklich macht. Die auf p. 21 gemachten Bemerkungen zeigen, daß die Bestimmung von E aus der wässerigen Lösung genauer ausfällt als aus einer von Anfang an alkalischen.

Da E die Gesamtestermenge pro 50 cm^3 Lösung ist, experimentell aber mindestens je zwei Bestimmungen für eine Versuchsreihe mit je 100 cm^3 Esterlösung von 25° C. gemacht wurden und die Resultate höchstens um 0·2 cm^3 voneinander abwichen, so ist E auf zirka 0·05 cm^3 genau bestimmt.

Ferner ist die bis zur Zeit $t = 0$ entstandene Säuremenge mit Hilfe der vorausgegangenen Orientierungstitration auf zirka 0·05 cm^3 genau bestimmbar, so daß A, die Esterkonzentration zur Zeit $t = 0$, höchstens um 0·1 cm^3 ungenau ist.

Für den zeitlichen Verlauf der Wasserverseifung gilt die Formel (3), p. 943, wenn das Wasser im Überschuß ist. In der folgenden Tabelle sind für jede Versuchsreihe, die unter »Nr.« fortlaufend numeriert sind, angegeben: Unter n die Normalität der zur Titration verwendeten Barytlauge; unter A die Anfangskonzentration des Esters in Kubikzentimetern dieser Lauge; unter t die Zeit in Minuten; unter x gef. beziehungsweise x ber. die experimentell, beziehungsweise durch Zurückrechnung mit

dem nachfolgend besprochenen Mittelwerte der Wasserverseifungskonstanten gefundene Menge des verseiften Esters in Kubikzentimetern der Barytlauge; unter $K.10^4$ die mit 10^4 multiplizierte Konstante der Wasserverseifung, wie sie sich unmittelbar für jedes x gef. und das zugehörige t ergibt.

Tabelle I.

Nr.	n	A	t	x gef.	x ber.	$K.10^4$
1	0·0676	13·36	—	—	—	—
			15·0	0·15	0·13	—
			153·0	1·33	1·36	6·86
			1313·5	8·03	8·04	6·99
			1653·5	9·20	9·17	7·06
			4199·5	12·75	12·66	—
			5666·0	13·26	13·11	—
2	0·0676	12·92	—	—	—	—
			231·0	1·70	1·93	—
			1292·0	7·51	7·70	6·74
			2769·0	11·03	11·07	6·94
			4586·5	12·36	12·40	—
3	0·03275	21·00	—	—	—	—
			99·0	1·60	1·42	—
			227·0	3·20	3·12	7·283
			443·0	5·68	5·66	7·116
			1334·0	12·80	12·77	7·049
			1765·0	15·05	14·90	7·145
			2763·0	18·05	17·98	7·103
4	0·03275	19·78	—	—	—	—
			135·0	1·80	1·79	7·068
			1075·0	10·50	10·48	7·040
			1291·5	11·80	11·79	7·029
			1519·0	13·10	12·96	7·147
			2574·0	16·70	16·53	7·225
			2930·5	17·40	17·25	7·226

Über die Bildung des Mittelwertes von K ist folgendes zu sagen: Da die möglichen Fehler der Zeitbestimmung von geringem Einfluß sind, kommen hauptsächlich die Fehler von A und x in Betracht. Der Fehler von A beeinflußt die einzelne Versuchsreihe in gleichem Sinne. Es schien daher am geratensten, das Gesamtmittel aus den Mittelwerten der einzelnen Versuchsreihen (nicht aus den Einzelwerten) zu bilden. Innerhalb der einzelnen Versuchsreihen kommt in Betracht, daß die Fehler von A insbesondere bei jenen Versuchen von starkem Einfluß sind, bei denen der Umsatz schon sehr weit vorgeschritten ist, der Fehler von x dagegen bei Versuchen mit geringem Umsatz. Es wurden daher die Versuche mit sehr geringem und sehr großem Umsatze bei der Bildung des Mittels außer Betracht gelassen. Bei den berücksichtigten Versuchen sind die Fehler von x am einflußreichsten. Dieser Einfluß ist sehr schwankend und am geringsten bei mittlerem Umsatz. Es wurde daher den für die Bildung des Mittelwertes von K berücksichtigten Versuchen ein verschiedenes Gewicht, entsprechend dem Einfluß der Fehler von x, beigelegt.

Wenn x um dx fehlerhaft bestimmt ist, so wird K um

$$dK = \frac{\partial K}{\partial x} dx = \frac{1}{t(A-x)} dx$$

falsch. Es wurde daher den einzelnen Werten von K das Gewicht $p = t^2(A-x)^2$ beigelegt und der Mittelwert einer Versuchsreihe nach der Formel

$$M = \frac{\Sigma pK}{\Sigma p}$$

gebildet. Aus diesen M wurde dann das arithmetische Mittel genommen.

Es ergab sich

$$M_1 = 0\cdot000\,70207$$
$$M_2 = 0\cdot000\,68140$$
$$M_3 = 0\cdot000\,71094$$
$$M_4 = 0\cdot000\,71140$$

und als arithmetisches Mittel hievon

$$K = 0\cdot0007015 \pm 0\cdot0000037.$$

Dieser Mittelwert wurde zur Ausrechnung der in die Tabellen aufgenommenen x ber. benützt. Sie stimmen meist sehr gut mit den beobachteten Zahlen überein. Daß die Differenz x ber.—x gef. innerhalb der Versuchsreihe 2 durchwegs positiv, innerhalb der Versuchsreihen 3 und 4 durchwegs negativ ist, rührt von einem kleinen Fehler in den Anfangskonzentrationen her, welcher die Zahlen einer Versuchsreihe immer in demselben Sinne beeinflußt.

2. Schwefelsaure Verseifungen.

Die Verseifung mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser wurde in der Weise durchgeführt, daß bestimmte Mengen von einer wässerigen Esterlösung, deren Estergehalt bestimmt wurde, und die auf 25·0° im Thermostaten gebracht worden war, in einen leeren, trockenen Kolben, der ebenfalls eingewärmt war, hineinpipettiert wurden. Dann wurde die in der gleichen Weise vorbereitete verdünnte Schwefelsäure hineinpipettiert, gut umgeschüttelt und in zirka drei Viertelstunden mit der Titration begonnen.

Es wurde eine schwefelsaure Verseifung mit Barytlösung und zwei, um den Bariumsulfatniederschlag zu umgehen, mit Natronlauge titriert.

Wie schon früher, gelangten auch hier immer je 50 cm^3 Verseifungsgemisch zur Titration.

In den folgenden Tabellen II, III und IV sind die Resultate der schwefelsauren Verseifung angegeben. Es bedeutet $\mathfrak{A}$ die Zahl der Kubikzentimeter wässeriger Esterlösung von 25°, $\mathfrak{B}$ die Zahl der Kubikzentimeter der Zusatzschwefelsäure, welche zum Gemisch genommen wurden. In Kubikzentimeter der jeweiligen Titrationslauge ausgedrückt, sind ferner angegeben: Unter E die Estermenge in 1 cm^3 wässeriger Esterlösung; unter S die Schwefelsäuremenge in 1 cm^3 der Zusatzschwefelsäure; unter A' die ursprüngliche Estermenge in 50 cm^3 Verseifungsgemisch, unter B die Schwefelsäuremenge in 50 cm^3 Verseifungsgemisch; unter A $(= A'—x_0)$ die Anfangsesterkonzentration; unter n die Normalität der Titrationslauge; endlich unter x_0 die bis zur $t = 0$ verseifte Estermenge.

Tabelle II.

Titration mit Barytlauge.

$\mathfrak{A} = 750$ $E = 0 \cdot 4395$ $A' = 20 \cdot 60$
$\mathfrak{B} = 50$ $S = 1 \cdot 5835$ $B = 20 \cdot 57$
$n = 0 \cdot 03275$ $x_0 = 2 \cdot 48$ $A = 18 \cdot 12$

Versuchs-reihe	t	x gef.	x ber.	$K.10^4$
Nr. 5	151·8	1·80	1·83	6·893
	1264·5	10·70	10·66	7·061
	1694·5	12·60	12·60	7·015
	2612·3	15·18	15·22	6·962
	3035·5	16·07	15·96	7·179
	3045·0	16·00	15·98	7·045
	4016·0	17·00	17·02	6·931
	4472·0	17·50	17·33	—
			$10^4 K$ im Mittel....	7·012

Tabelle III.

Titration mit Natronlauge.

$\mathfrak{A} = 600$ $E = 0 \cdot 2512$ $A' = 11 \cdot 59$
$\mathfrak{B} = 50$ $S = 6 \cdot 8460$ $B = 26 \cdot 33$
$n = 0 \cdot 05375$ $x_0 = 0 \cdot 77$ $A = 10 \cdot 82$

Versuchs-reihe	t	x gef.	x ber.	$K.10^4$
Nr. 6	8·0	0·15	0·06	—
	32·0	0·30	0·24	—
	96·0	0·80	0·70	—
	200·7	1·49	1·42	7·169
	326·7	2·39	2·22	7·499
	440·2	3·09	2·87	7·522
	671·7	4·24	4·07	7·315
	1285·7	6·69	6·43	7·416
	1861·5	8·14	7·82	7·419
			$10^4 K$ im Mittel....	7·390

Tabelle IV.

Titration mit Natronlauge.

$\mathfrak{A} = 300$ $E = 0 \cdot 2512$ $A' = 10 \cdot 77$

$\mathfrak{B} = 50$ $S = 6 \cdot 8460$ $B = 48 \cdot 90$

$n = 0 \cdot 05375$ $x_0 = 0 \cdot 90$ $A = 9 \cdot 87$

Versuchs-reihe	t	x gef.	x ber.	$K.10^4$
Nr. 7	56·5	0·36	0·42	6·578
	202·3	1·40	1·30	7·562
	338·5	2·10	2·08	7·068
	433·0	2·75	2·58	7·543
	661·0	3·60	3·85	6·867
			$10^4 K$ im Mittel....	7·124

Die Konstanten K der schwefelsauren Verseifung zeigen im allgemeinen größere Schwankungen als die Konstanten der Wasserverseifung. Dieser Umstand hat seinen Grund in der Natur der Sache. Es kann eine kleine Abweichung in den einzubringenden 50 cm^3 Schwefelsäure stattfinden, die bei den vorliegenden Verhältnissen einen, wie die Überlegung zeigt, zirka eineinhalb- bis siebenfachen Fehler in der Anfangskonzentration des Esters hervorbringt. Ein solcher kleiner konstanter Fehler dürfte in Versuchsreihe Nr. 6, Tabelle 3, vorliegen. Andrerseits kann ein kleiner Fehler in den abpipettierten 50 cm^3 Gemisch haften. Da in den vorliegenden Fällen die Schwefelsäure meist weitaus im Überschuß gegen die gebildete Benzolsulfosäure ist, so wird nach der Sachlage der Volumsfehler im Abpipettieren in vervielfachter Größe auf das x übertragen. Notwendig muß hier ein stärkeres Schwanken der Konstanten eintreten, um so mehr, als die K gegen x-Fehler, wie Tabelle III bei dem fünften und sechsten x und K sehr deutlich zeigt, sehr empfindlich sind.

Beachtet man diese in der Natur der Sache gelegene mindere Schärfe der x- und A-Bestimmung, so ergibt sich mit

Sicherheit der über die schwefelsaure Verseifung bereits gezogene Schluß.

Nimmt man das Mittel aus den Mittelwerten K der einzelnen Versuchsreihen, so erhält man allerdings $10^4 K = 7 \cdot 175$, also etwas höher als der Versuch mit reinem Wasser. Aber diesem Unterschied (0·16) kann aus drei Gründen keine reelle Bedeutung beigelegt werden. Erstens ist der Unterschied gering gegenüber den Abweichungen der einzelnen K-Werte vom Mittel. Zweitens zeigen die Konstanten der Tabelle II kein regelmäßiges Ansteigen, obwohl sich während der Verseifung die Säuremenge verdoppelt. Drittens steigen die Mittelwerte der K der einzelnen Versuchsreihen nicht mit der Schwefelsäuremenge an, wie es bei einem Einfluß der Wasserstoffionen der Fall sein müßte. Das zeigt folgende Zusammenstellung:

	Normalität der H_2SO_4 im Reaktionsgemische $\left(\frac{Bn}{50}\right)$		
	0·0135	0·0283	0·0526
K........	7·01	7·39	7·12

Somit haben Wasserstoffionen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen dieser Versuche keinen nachweisbaren Einfluß auf die Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters durch Wasser.

3. Alkaliverseifungen.

Bei diesen Verseifungen wurde als Alkali Natronlauge verwendet, welche aus Natriummetall kohlendioxydfrei hergestellt wurde. Sie wurde im Thermostaten auf 25° C. gebracht und ihr Alkaligehalt durch Titration bestimmt. Durch die Wahl entsprechender Mengen der Natronlauge konnte der Titer auf zirka 0·1% genau bestimmt werden. Ferner wurde eine wässerige Esterlösung hergestellt und im Thermostaten auf die Versuchstemperatur gebracht. Nachdem Lauge und Esterlösung die Thermostatentemperatur angenommen hatten, wurden von beiden Flüssigkeiten bestimmte Mengen in einen bereits in den Thermostaten eingestellten und trockenen Jenenserkolben hineinpipettiert und durch Schütteln gründlich gemischt. Die erste Titration erfolgte in ungefähr einer halben Stunde.

Von dem Reste der wässerigen Esterlösung wurden mindestens zweimal je 100 *cm*³ bei 25° C. abpipettiert und durch vollständige Verseifung an den Rückflußkühlern ihr Estergehalt in Kubikzentimetern Barytlösung bestimmt. Weniger genau ist es, aus dem Verseifungsgemische direkt die Gesamtesterkonzentration zu bestimmen. An und für sich ist in den 100 *cm*³ des Verseifungsgemisches schon weniger Ester vorhanden, außerdem wird durch die Neutralisation der Natronlauge eine weitere Verdünnung hervorgerufen.

Hiedurch und durch das umständlichere Verfahren werden die Fehlerquellen vermehrt, während die vollständig verseifte wässerige Lösung bloß titriert zu werden braucht. Während der Manipulationen absorbiert auch das alkalische Gemisch etwas Kohlendioxyd. Hiedurch kann die Gesamtestermenge insbesondere bei Gemischen, die im Thermostaten längere Zeit eingestellt waren, erhebliche Fehler bekommen.

Zur Ermittlung der Konzentration der Esterlösung wurden mindestens zwei Bestimmungen mit je 100 *cm*³ gemacht, die (bei Verseifung mit Wasser) höchstens um 0·2 *cm*³ voneinander abwichen. Daher kann die Estermenge in 50 *cm*³ Esterlösung (ausgedrückt in Kubikzentimetern Barytlösung) im Mittel mit einem Fehler von 0·05 *cm*³ behaftet sein.

Aus der Zusammenstellung des Verseifungsgemisches ist die Menge der Natronlauge und des Esters für 50 *cm*³ Gemisch bekannt.

In der Anfangskonzentration des Esters, die im folgenden mit A bezeichnet ist, vergrößert sich der mögliche Fehler um den Fehler in der Titration der zur Zeit 0 bereits verseiften Menge, welch letzterer im Mittel zirka 0·05 *cm*³ beträgt. Die Esteranfangskonzentration kann im schlimmsten Falle mit zirka 0·1 *cm*³ Fehler behaftet sein.

Von dem Verseifungsgemische wurden je 50 *cm*³ der Titration unterzogen. Die Titration wurde durch Übersättigen mit Salzsäure und Zurücktitrieren mit Barytlauge vorgenommen. Der Salzsäureverbrauch (nach Abzug des durch Baryt zurücktitrierten Überschusses) mißt das jeweilig vorhandene Ätznatron. Die Abnahme des Salzsäureverbrauches gibt daher sowohl

die verschwundene Ätznatronmenge als auch die Menge des verseiften Esters an.

Als Zeitpunkt wurde das Mittel aus den Zeitpunkten bei Beginn und bei Beendigung des Einfließens in die Salzsäure genommen. Da wegen des geringen Säureüberschusses die Titration rasch beendigt war, andrerseits in der sauren Lösung die Verseifung langsamer fortschritt, wurde durch die Wahl dieses Zeitpunktes kein erheblicher Fehler begangen.

Als Nullpunkt der Zeit ist der Zeitpunkt der ersten Titration genommen. Die zum Zeitpunkt der ersten Titration gehörigen Ester- und Laugenkonzentrationen werden dann zu Anfangskonzentrationen. Die von diesem Zeitpunkt aus betrachtete Zunahme der verseiften Estermenge ist dann durch die Differenz der jeweilig verseiften und der zur Zeit Null verseiften Estermenge gegeben.

Im Vereine mit der früher ermittelten Konstanten der Wasserverseifung sind nun alle zur Bestimmung der Konstanten der alkalischen Verseifung in Betracht kommenden Größen bekannt.

Die Konzentration der Hydroxylionen ist mit der Alkalikonzentration gleichgesetzt worden, da die mittleren Normalitäten der Natronlauge bei den einzelnen Versuchsreihen $\frac{1}{40}$ bis $\frac{1}{80}$ betrug. Nur bei der letzten Reihe betrug sie im Mittel $\frac{1}{30}$. Die Vernachlässigung der Dissoziation der Natronlauge rechtfertigt sich erstens dadurch, daß eine einwandfreie Berücksichtigung derselben überhaupt nicht möglich ist, und zweitens dadurch, daß die Versuchsfehler jedenfalls größer sind als der Einfluß der Dissoziation.

Strenge genommen müßte in Gleichung (8) $B—x$ ersetzt werden durch $(B—x)\alpha$, wo α den jeweiligen Dissoziationsgrad des Ätznatrons bedeutet.

Bezeichnet ferner K_2 die nach Gleichung (8) (ohne Berücksichtigung der Dissoziation) gerechnete Konstante der Alkaliverseifung und $\mathfrak{K}_2$ ihren unter Berücksichtigung der Dissoziation gerechneten Wert, so ist $K_2 = \mathfrak{K}_2 \alpha$. Wenn die Verseifung von der Hydroxylionenkonzentration abhängt, so ist nur $\mathfrak{K}_2$

eine wirkliche Konstante und K_2 muß einen Gang zeigen entsprechend der Veränderlichkeit von α.

Wie sich α bei einem und demselben Verseifungsversuche mit der Zeit ändert, läßt sich nicht angeben. Das Sinken der Konzentration des Ätznatrons macht α steigen; dem wirkt aber die Vermehrung der Konzentration des Neutralsalzes entgegen, so daß α steigen, abnehmen oder konstant bleiben kann Letzteres müßte (unter Annahme der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes) eintreten, wenn Ätznatron und benzolsulfosaures Natrium die gleiche Dissoziationskonstante haben. Tatsächlich zeigt sich innerhalb der einzelnen Versuchsreihen kein ausgesprochener Gang von K_2, so daß nach dieser Richtung kein Anhaltspunkt für die Berücksichtigung der Dissoziation vorliegt.

Aber auch beim Übergange von einer Versuchsreihe zur anderen zeigt sich kein Gang des K_2, gleichgültig, ob man die Versuchsreihen nach der Alkalikonzentration zur Zeit Null oder nach der Konzentration des Gesamtnatrons ordnet. Das ist auch begreiflich. Denn die Konstante kann durch Versuchsfehler um 5 bis 10% beeinflußt werden. Die in den Versuchen vorkommenden Normalitäten liegen aber im äußersten Falle zwischen $\frac{1}{25}$ und $\frac{1}{250}$. Diesem Unterschied entspricht aber eine Änderung der molekularen Leitfähigkeit um rund 12 Einheiten,[1] woraus sich bei einer Endleitfähigkeit von mindestens 210 der Höchstwert der Änderung von α zu weniger als 6% ergibt.

Schätzt man den Dissoziationsgrad der Natronlauge bei den Versuchen im Durchschnitte zu etwa 94%, so würde $\mathfrak{K}_2$ um rund 6% höher sein als der im folgenden mitgeteilte Mittelwert von K_2.

Die Konstante K_2 wurde aus der Gleichung (9), p. 947, berechnet. Die Verseifungskonstante für rein wässerige Lösungen K ist mit dem ermittelten Wert 0·0007015 hiebei in Rechnung gezogen.

[1] Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, p. 160.

Das Newton'sche Näherungsverfahren gestaltet sich hier folgendermaßen:

In Gleichung (9) wurden alle Glieder auf eine Seite gebracht und gleich y gesetzt. Man erhält

$$y = \frac{2 \cdot 3026}{t} \log \frac{[K+K_2(B-x)]A}{[K+K_2B](A-x)} - [K+K_2(B-A)].^1 \quad (10)$$

Bildet man $\frac{dy}{dK_2} = y'$, so erhält man

$$\frac{dy}{dK_2} = y' = -\frac{1}{t} \frac{Kx}{[K+K_2(B-x)][K+K_2B]} - (B-A). \quad (11)$$

Setzt man einen Wert K_2 in diese Gleichungen ein, so erhält man aus den dazugehörigen y und y' den genäherten Wert K_2' als $K_2' = K_2 - \frac{y}{y'}$.

In der dritten Annäherung wurden die ersten drei gültigen Ziffern meist nicht mehr geändert. Auf diesem etwas umständlichen Wege wurden 52 Konstante K_2' berechnet, wobei die drei ersten geltenden Ziffern als rechnerisch richtig anzunehmen sind.

Da bei der experimentellen Durchführung der Verseifungen in alkalischer Lösung von den auf den Wert der Konstanten K_2' Einfluß habenden Einheiten bloß der Titer der Barytlauge geändert wurde, so sind diese Werte von K_2' noch für die Titration mit normaler Barytlauge umgerechnet und in den folgenden Tabellen unter K_2 neben K_2' angegeben.

Die Werte K_2 sind alle unmittelbar miteinander vergleichbar.

Um außerdem darzutun, daß die Formeln für die alkalische Verseifung der Carbonsäureester nicht für die der Sulfosäureester anwendbar sind, wurden nach ersteren die Konstanten berechnet und mit k_2 bezeichnet. Zur Berechnung wurde die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \,.\, C_E \,.\, C_{OH},$$

[1] Der Faktor 2·3026 stammt von der Einführung der Brigg'schen Logarithmen.

welche für Carbonsäureester gilt, integriert und ergibt bekanntlich:

$$k_2 = \frac{1}{t(B-A)} \log \text{nat} \frac{A(B-x)}{B(A-x)}, \qquad (12)$$

worin t, A, B, x die bekannte Bedeutung haben. Die hieraus berechneten k_2 sind in derselben Weise wie K_2' von den Einheiten abhängig. Für die Tabellen sind sie für Titration mit normaler Barytlösung umgerechnet und als unmittelbar vergleichbar unter k_2 verzeichnet.

Rechnet man aus den Geschwindigkeitsgleichungen beider Formelarten, aus

$$\frac{dx}{dt} = C_E(K + K_2 C_{OH})$$

und

$$\frac{dx}{dt} = k_2 C_E C_{OH}$$

den Wert $\frac{1}{c_E}\frac{dx}{dt}$ aus, so muß er als ein und dieselbe experimentell ermittelbare Größe für beide Ausdrücke gleich sein. Dann ist aber auch

$$K + K_2 C_{OH} = k_2 C_{OH}$$

oder

$$k_2 = \frac{K}{C_{OH}} + K_2.$$

Dieser Ausdruck besagt, daß für jede Versuchsreihe die Konstante k_2 einen Gang nach aufwärts zeigen muß und daß die k_2 verschiedener Versuchsreihen umso kleiner ausfallen müssen, je größer der Alkaliüberschuß ist. Das Steigen innerhalb einer Versuchsreihe muß naturgemäß bei Versuchsreihen mit geringer Alkalikonzentration ein viel größeres sein, weil mit fortschreitender Verseifung das C_{OH} verhältnismäßig kleiner wird als bei Versuchsreihen, bei denen die Alkalimenge die Estermenge weitaus überwiegt. Für solche Versuchsreihen

wird $\frac{K}{C_{OH}}$ nahezu konstant bleiben, der gering gewordene Gang durch Versuchsfehler verwischt werden.[1]

In den nun folgenden Tabellen sind im Kopfe derselben die experimentellen Umstände, unter denen die Versuchsreihe durchgeführt wurde, angegeben.

Es bedeutet e das Verhältnis zwischen der Anfangskonzentration der Natronlauge und der Anfangskonzentration des Esters. Die Normalität der jeweiligen Titrationsbarytlauge ist unter n angegeben. $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ bedeuten die Anzahl Kubikzentimeter der wässerigen Esterlösung, beziehungsweise der Natronlauge bei 25° C., aus denen das Verseifungsgemisch zusammengesetzt wurde.

Ferner ist in Kubikzentimetern der Barytlauge der Versuchsreihe angegeben: E die Estermenge in 1 cm^3 wässeriger Esterlösung bei 25° C., N die Alkalimenge von 1 cm^3 der Natronlauge bei 25° C., x_0 die zur Zeit $t = 0$ verseifte Estermenge, A und B die Ester- und Alkalimengen in 50 cm^3 des Verseifungsgemisches zur Zeit $t = 0$ (Anfangskonzentrationen). Diese beiden letzten Größen sind in Kubikzentimeter normaler Barytlauge unter A_0 beziehungsweise B_0 angegeben.

In den Spalten der Tabellen sind verzeichnet unter t die Zeit in Minuten, unter x gef. beziehungsweise x ber. die experimentell, beziehungsweise durch Zurückrechnung mit dem auf p. 970 behandelten Mittelwert der Konstanten der alkalischen Verseifung gefundenen Mengen des zur Zeit t verseiften Esters in Kubikzentimetern der Barytlauge der Versuchsreihe; unter $K_2'.10^5$ die mit 10^5 multiplizierte Konstante der alkalischen Verseifung, wie sie sich für jedes x der Versuchsreihe unmittelbar ergibt; unter $K_2.10^3$ ist dieselbe für die Titration mit normaler Barytlösung umgerechnet und mit 10^3 multipliziert; unter $k_2.10^3$ die mit 10^3 multiplizierte und für die Titration mit normaler Barytlösung bereits umgerechnete Konstante der alkalischen Verseifung bei Anwendung der Formeln für Carbonsäureester.

[1] Dieser Umstand hat dazu beigetragen, daß sich der von Wegscheider und Furcht (Monatshefte für Chemie) angeführte Versuch auch nach der Formel für Carbonsäureester hat berechnen lassen.

Tabelle V.

$e = 1 \cdot 2$
$n = 0 \cdot 03275$

$\mathfrak{A} = 750$ | $A = 15 \cdot 95$ | $A_0 = 0 \cdot 5224$
$\mathfrak{B} = 100$ | $B = 19 \cdot 42$ | $B_0 = 0 \cdot 6360$
$E = 0 \cdot 41284$ | $N = 3 \cdot 6922$ | $x_0 = 2 \cdot 29$

Versuchs-reihe	t	x gef.	x ber.	$K_2'.10^5$	$K_2.10^3$	$k_2.10^3$
Nr. 8	275·8	4·72	4·75	3·421	1·045	2·311
	1335·3	12·17	12·26	3·362	1·027	2·995
	1690·8	13·32	13·30	3·495	1·067	3·053
				Mittel....	1·046	2·786

Tabelle VI.

$e = 1 \cdot 4$
$n = 0 \cdot 02547$

$\mathfrak{A} = 500$ | $A = 19 \cdot 48$ | $A_0 = 0 \cdot 4961$
$\mathfrak{B} = 50$ | $B = 27 \cdot 00$ | $B_0 = 0 \cdot 6876$
$E = 0 \cdot 5479$ | $N = 2 \cdot 8033$ | $x_0 = 5 \cdot 42$

Versuchs-reihe	t	x gef.	x ber.	$K_2'.10^5$	$K_2.10^3$	$k_2.10^3$
Nr. 9	123·2	2·95	3·05	2·488	0·977	2·057
	287·5	6·22	6·23	2·619	1·028	2·228
	395·3	7·80	7·87	2·540	0·998	2·254
	497·5	9·05	9·21	2·509	0·986	2·271
	503·0	9·20	9·27	2·502	0·983	2·311
	557·0	9·85	9·90	2·487	0·977	2·350
	1303·5	15·00	15·20	2·125	0·830	2·638
	1782·5	16·80	16·82	—	—	—
				Mittel....	0·968	2·301

Tabelle VII.

$e = 1 \cdot 8, \quad n = 0 \cdot 04175$

$\mathfrak{A} = 750 \qquad A = 11 \cdot 60 \qquad A_0 = 0 \cdot 4843$

$\mathfrak{B} = 100 \qquad B = 22 \cdot 38 \qquad B_0 = 0 \cdot 9344$

$E = 0 \cdot 31405 \qquad N = 4 \cdot 1887 \qquad x_0 = 2 \cdot 26$

Versuchs-reihe	t	x gef.	x ber.	$K_2' . 10^5$	$K_2 . 10^3$	$k_2 . 10^3$
Nr. 10	149·0	2·48	2·50	—	—	—
	220·5	3·35	3·52	4·230	1·013	1·800
	383·0	5·16	5·21	4·376	1·048	1·889
	514·0	6·40	6·38	4·532	1·085	2·013
	1249·0	9·58	9·60	4·400	1·054	2·116
	1385·0	9·88	9·91	4·400	1·054	—
	1721·0	10·63	10·49	—	—	—
	1916·0	10·99	10·73	—	—	—
				Mittel....	1·051	1·954

Tabelle VIII.

$e = 3 \cdot 2, \quad n = 0 \cdot 02547$

$\mathfrak{A} = 500 \qquad A = 16 \cdot 59 \qquad A_0 = 0 \cdot 4225$

$\mathfrak{B} = 100 \qquad B = 53 \cdot 20 \qquad B_0 = 1 \cdot 3550$

$E = 0 \cdot 5479 \qquad N = 2 \cdot 8033 \qquad x_0 = 6 \cdot 24$

Versuchs-reihe	t	x gef.	x ber.	$K_2' . 10^5$	$K_2 . 10^3$	$k_2 . 10^3$
Nr. 11	130·1	3·94	3·92	2·780	1·091	1·600
	286·5	7·46	7·30	2·830	1·111	1·672
	295·5	7·62	7·45	2·831	1·111	1·672
	402·5	9·22	9·14	2·798	1·098	1·652
	506·5	10·49	10·45	2·784	1·093	1·653
	561·5	11·22	11·04	2·830	1·111	1·703
	1310·5	15·09	15·11	—	—	—
	1790·5	16·14	15·91	—	—	—
				Mittel....	1·103	1·658

Tabelle IX.

$e = 3 \cdot 4, \quad n = 0 \cdot 04175$

$\mathfrak{A} = 450 \qquad A = 10 \cdot 84 \qquad A_0 = 0 \cdot 4526$

$\mathfrak{B} = 100 \qquad B = 36 \cdot 07 \qquad B_0 = 1 \cdot 5060$

$E = 0 \cdot 31405 \qquad N = 4 \cdot 1887 \qquad x_0 = 2 \cdot 01$

Versuchs-reihe	t	x gef.	x ber.	$K_2^l \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$
Nr. 12	143·0	2·89	2·95	4·257	1·019	—
	152·0	3·09	3·10	4·477	1·072	1·536
	225·0	4·24	4·21	4·442	1·064	1·566
	385·0	6·14	6·07	4·471	1·071	1·601
	517·0	7·47	7·23	4·857	1·163	1·719
	1252·0	9·97	9·93	5·000	1·198	—
	1387·0	10·18	10·13	—	—	—
	1423·0	10·65	10·46	—	—	—
				Mittel....	1·098	1·605

Tabelle X.

$e = 5 \cdot 09, \quad n = 0 \cdot 03658$

$\mathfrak{A} = 600 \qquad A = 12 \cdot 22 \qquad A_0 = 0 \cdot 3343$

$\mathfrak{B} = 200 \qquad B = 62 \cdot 31 \qquad B_0 = 1 \cdot 7033$

$E = 0 \cdot 3696 \qquad N = 5 \cdot 1018 \qquad x_0 = 1 \cdot 47$

Versuchs-reihe	t	x gef.	x ber.	$K_2^l \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$
Nr 13.	19·8	0·83	0·74	—	—	—
	39·0	1·50	1·38	—	—	—
	67·2	2·30	2·26	3·853	1·053	1·388
	99·2	3·30	3·18	4·076	1·114	1·433
	181·5	5·28	5·12	3·942	1·086	1·435
	288·7	7·28	7·00	4·173	1·140	1·467
	364·0	8·28	8·00	4·174	1·140	—
	428·2	9·04	8·69	4·156	1·136	—
	466·7	9·21	9·04	4·000	1·093	—
				Mittel....	1·109	1·431

Tabelle XI.

$e = 5 \cdot 12$
$n = 0 \cdot 02547$

$\mathfrak{A} = 500$	$A = 14 \cdot 85$	$A_0 = 0 \cdot 3782$
$\mathfrak{B} = 150$	$B = 76 \cdot 09$	$B_0 = 1 \cdot 9850$
$E = 0 \cdot 5479$	$N = 2 \cdot 8033$	$x_0 = 6 \cdot 22$

Versuchs-reihe	t	x gef.	x ber.	$K_2^1 . 10^5$	$K_2 . 10^3$	$k_2 . 10^3$
Nr. 14	139·5	4·47	4·63	2·574	1·011	1·367
	294·5	7·85	7·98	2·570	1·010	1·400
	410·0	9·53	9·71	2·577	1·012	1·396
	514·5	10·80	10·87	2·591	1·017	1·430
	576·3	11·45	11·44	2·649	1·040	—
	1320·0	14·07	14·27	—	—	—
	1799·5	14·48	14·67	—	—	—
				Mittel....	1·010	1·398

Die Übereinstimmung der Konstanten K_2 ist als eine gute zu bezeichnen, zumal hier ebenfalls wie bei den schwefelsauren Verseifungen eine in der Natur der Sache gelegene, etwas geringere Genauigkeit in der Ermittlung des A und des x vorliegt. Außerdem macht sich der Kohlendioxydgehalt der Luft in sehr fühlbarer Weise bemerkbar. Dadurch wird leicht das gefundene x gegen Ende der Versuchsreihen merklich zu groß.

Da neben den Fehlern in x die Fehler in A bei den alkalischen Verseifungen nicht zu vernachlässigen sind, wurde ein Mittelwert dergestalt gebildet, daß aus den arithmetischen Mitteln der einzelnen Versuchsreihen wieder das Mittel genommen wurde. Hiezu wurden sämtliche in den Tabellen verzeichnete Konstanten K_2 herangezogen; für extreme Anfangs- und Endzustände der Verseifung wurden mit Rücksicht auf die hiebei vorhandene große Empfindlichkeit von K_2 gegen Versuchsfehler keine Konstanten berechnet.

Auf diese Weise wurde der allgemeine Mittelwert von K_2 zu

$$K_2 = 0 \cdot 001055$$

gefunden.

Für Gramm-Molekel im Liter geht dieser Wert über in 0·05275.

Mit Hilfe der Zurückrechnung des Wertes von x wurde geprüft, ob der zeitliche Verlauf der Alkaliverseifungen in genügender Weise wiedergegeben wird.

Das x wurde nach der aus der Gleichung (9) sich ergebenden Formel

$$x = \frac{A(e^N-1)}{e^N - \frac{K_2 A}{K+K_2 B}},$$

wo

$$N = t(K+K_2(B-A)),$$

berechnet.

Erwägt man die zahlreichen Fehlerquellen, welche sich bei der alkalischen Verseifung ergeben und die durch die gegenseitige rechnerische Verbindung bedingte Empfindlichkeit der in Betracht kommenden Größen gegen kleine Fehler, so wird man die immerhin gut stimmenden Zurückrechnungen als eine Bestätigung der Richtigkeit und Zulässigkeit der in Anwendung gebrachten Ansätze ansehen müssen. Da ferner die Konstanten K_2 und k_2 die theoretisch abgeleiteten Eigenschaften (p. 965), wie im folgenden ausgeführt wird, zeigen, so ergibt sich, daß die Anwendbarkeit der für die alkalische Verseifung der Carbonsäureester gültigen Formel auf die Sulfosäureester durch die Versuche zweifellos ausgeschlossen ist.

Während die K_2 innerhalb der einzelnen Versuchsreihen ein unregelmäßiges Schwanken zeigen, tritt bei den k_2 deutlich jener mit der Zeit aufsteigende Gang ein, den sie zeigen müssen, wenn die Wegscheider'sche Formel für die Sulfosäureester zutrifft. Das ist aus den Tabellen unmittelbar ersichtlich.

Ebenso verhalten sich die Mittelwerte der Konstanten der einzelnen Versuchsreihen so, wie es bei Gültigkelt der Wegscheider'schen Formel zu erwarten ist. Die K_2 zeigen keine

Beziehung zu dem Alkaliüberschuß, der im Mittel einer Versuchsreihe durch $B_0 - \frac{A_0}{2}$ gemessen werden kann. Die k_2 dagegen nehmen, wie es nach den früheren Erörterungen zu erwarten ist, mit dem Alkaliüberschuß ab. Das zeigt folgende Zusammenstellung:

Versuchsreihe						
8	9	10	11	12	13	14
$B_0 - \frac{A_0}{2}$:						
0·3748	0·4395	0·6922	1·1437	1·2797	1·5361	1·7959
$10^3.K_2$ im Mittel:						
1·046	0·968	1·051	1·103	1·098	1·109	1·010
$10^3.k_2$ im Mittel:						
2·786	2·301	1·954	1·658	1·605	1·431	1·398

Aus dem starken Fallen der k_2 mit steigendem Alkaliüberschuß ergibt sich unmittelbar, daß die Berechnung der x mit dem Mittelwert aller k_2 keine befriedigende Übereinstimmung mit den gefundenen x geben kann.

Als Beispiel hiefür seien einige, mit dem Mittel

$$k_2 . 10^3 = 1·88$$

berechnete x angeführt, wobei D die Differenz x gef.$-x$ ber. bedeutet. d bezeichnet die analoge Differenz bei Anwendung der Wegscheider'schen Formel.

Versuchsreihe Nr. 9.

t.........	123·2	287·5	395·3	497·5	503·0	557·0	1303·5
x gef......	2·95	6·22	7·80	9·05	9·20	9·85	15·00
x ber......	2·73	5·49	6·92	8·07	8·10	8·60	13·30
D........	+0·22	+0·73	+0·88	+0·98	+1·10	+1·25	+ 1·70
d.........	—0·10	—0·01	—0·07	—0·16	—0·07	—0·05	— 0·20

Versuchsreihe Nr. 14.

t.........	139·5	294·5	410·0	514·5	576·3
x gef......	4·47	7·85	9·53	10·80	11·45
x ber......	5·73	9·36	11·04	12·08	12·19
D........	—1·26	—1·51	— 1·51	— 1·28	— 0·74
d.........	—0·16	—0·13	— 0·18	+ 0·01	— 0·20

Die Formel für die Carbonsäureesterverseifung ist also vollständig ungeeignet, die Verseifung des Sulfosäureesters durch Alkalien darzustellen. Trotzdem lassen sich einzelne Versuchsreihen mit dem aus derselben Reihe abgeleiteten k_2 ziemlich gut berechnen, wie bereits aus dem von Wegscheider und Furcht ausgeführten Versuch hervorgeht. Der ausgesprochene Gang der k_2 mit der Zeit zeigt innerhalb der einzelnen Versuchsreihen die Unzulänglichkeit der Carbonsäureformel viel schärfer als die Differenz zwischen gefundenem und berechneten x. Immerhin übersteigt aber auch unter diesen Umständen bei nicht zu großem Alkaliüberschuß und bei weit vorgeschrittenem Umsatz die Differenz zwischen gefundenem und berechneten x weit die Versuchsfehler. Das zeigt z. B. die folgende Rechnung der Versuchsreihe 9. $10^3 k_2$ wurde 2·283 (Mittel der in dieser Reihe gefundenen k_2-Werte mit Ausschluß der stark abweichenden ersten und letzten Werte) gesetzt.

t	x gef.	x ber.	Differenz
123·2	2·95	3·20	—0·25
287·5	6·22	6·32	—0·10
395·3	7·80	7·89	—0·09
494·5	9·05	9·06	—0·01
503·0	9·20	9·18	+0·02
557·0	9·85	9·75	+0·10
1303·5	15·00	14·31	+0·69
1782·5	16·80	15·77	+1·03

Die Differenzen zwischen x gef. und x ber. übersteigen nur bei den zwei letzten Zeiten die Versuchsfehler bedeutend, zeigen aber einen sehr regelmäßigen Gang. Man hat hier ein lehrreiches Beispiel dafür, wie wichtig die Beachtung des Ganges einer Konstanten ist, wenn sie auch die Versuche ziemlich gut darzustellen gestattet.

Zum Schlusse seien kurz zusammenfassend die Resultate dieser Arbeit wiederholt:

1. Die Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters in rein wässeriger Lösung verläuft wie monomolekular

und die Verseifungsgeschwindigkeit ist hiebei der Esterkonzentration proportional.

2. Die Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters wird in rein wässeriger Lösung durch Wasserstoffionen nicht nachweisbar beschleunigt. Damit ist die Annahme R. Wegscheider's,[1] daß bei den Sulfosäureestern die verseifende Wirkung des Wassers durch Wasserstoffionen katalytisch nicht beschleunigt wird, bestätigt.

3. Bei der alkalischen Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters darf die verseifende Wirkung des Wassers nicht vernachlässigt werden. Demgemäß sind die Formeln für die alkalische Verseifung der Carbonsäureester für die alkalische Verseifung der Sulfosäureester nicht anwendbar und es gelten die von R. Wegscheider[2] aufgestellten Formeln.

Weiterhin werden noch die wässerigen Verseifungen des Benzolsulfosäuremethylesters in Gegenwart von Säuren, deren Anion mit dem Ester in Nebenreaktionen eingeht, untersucht werden. Ferner soll die Entscheidung über die beiden von R. Wegscheider[3] aufgestellten Möglichkeiten der Auffassung der alkalischen Verseifung der Sulfosäureester erbracht werden.

Ich fühle mich verpflichtet, am Schlusse dieser Abhandlung Herrn Prof. Rudolf Wegscheider für die mir zuteil gewordene Unterstützung auf das wärmste zu danken.

[1] Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. 41, p. 54 (1902).

[2] L. c.

[3] Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. 41, p. 55 (1902).

Notiz über Einwirkung verdünnter Säuren auf Pinakone

von

Ad. Lieben.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Oktober 1904.)

Bekanntlich hat Butlerow [1] nachgewiesen, daß dem aus Pinakon (ex Dimethylketon) durch Einwirkung verdünnter Säuren hervorgehenden sogenannten Pinakolin die Formel $C(CH_3)_3.CO.CH_3$ zukommt und hat dessen Bildung durch die am nächsten liegende Annahme erklärt, daß das im Pinakon an ein C gebundene Hydroxyl mit dem an das benachbarte C gebundenen Methyl Platz wechselt:

$$(CH_3)_2(OH)C—C(OH)(CH_3)_2 = (CH_3)_3.C—C(OH)_2.CH_3 =$$
$$= (CH_3)_3.C—CO.CH_3 + H_2O.$$

Es läßt sich nicht leugnen, daß diese Wanderung eines Alkyls unter Sprengung seiner Kohlenstoffbindung einigermaßen befremdlich ist, da wir gewohnt sind, Bindungen von C an C für sehr fest zu halten. Doch fehlt es auch nicht an Fällen, in denen Kohlenstoffbindungen sehr leicht gelöst werden, wie z. B. der leichte Zerfall der Acetessigsäure, des Dicyans unter Einfluß von Kali oder auch nur von Wasser u. s. w. uns zeigt.

Die erwähnte Schwierigkeit entfällt ganz, wenn man Erlenmeyer's geistreiche Interpretation der Pinakolinbildung [2] annimmt, wonach als Zwischenprodukt ein Dreierring entstehen würde, der alsbald wieder gesprengt wird:

---

[1] Liebig's Annalen, *170*, 162 und *174*, 125.

[2] Berl. Ber., *14*, 322 (1881).

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ HO \end{matrix}\!\!>\!C-\underset{\displaystyle \vdots \atop .CH_3}{C}\!<\!\begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle | \diagup \atop CH_2}{C-C}\!<\!\begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C.CO.CH_3$$

Dagegen bietet sich hier die andere Schwierigkeit, daß man eine Abspaltung von OH nicht, wie das häufig der Fall ist, mit einem H von α-C, sondern mit einem H von β-C anzunehmen gezwungen ist, wofür keinerlei Evidenz vorliegt. Auch erfolgt im Gegensatz zur Leichtigkeit, mit der sich Sechser- oder Fünferringe bilden, die Bildung eines Dreierringes gewiß nur schwer.

Zu Gunsten der Auffassung, daß bei der Pinakolinbildung ein einfacher Austausch von Hydroxyl und Methyl, die an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, statt hat, spricht das Argument, daß mit dieser Annahme die Pinakone in ihrem Verhalten zu verdünnten Säuren ganz in die Reihe der übrigen 1,2-Glykole sich einfügen, welche sämtlich durch Austausch von H gegen OH entweder Aldehyde oder Ketone oder beide zugleich bilden. Wenn die zwei benachbarten, an OH gebundenen C auch an H gebunden sind oder wenigstens eines derselben an H gebunden ist, so wird das leicht bewegliche H gegen OH ausgetauscht; sind hingegen beide C nicht an H, sondern außer an OH nur an Alkyle gebunden, so kann der Fall eintreten, daß das im Vergleich zu H viel schwerer bewegliche Alkyl mit dem OH des Nachbar-C Platz wechselt. Hier drängt sich der Gedanke auf, dem ich schon in meiner Abhandlung über Einwirkung verdünnter Säuren auf Glykole[1] Ausdruck gegeben habe, ob nämlich alle Alkyle in gleicher Weise einer solchen Wanderung fähig sind oder ob nur gewisse Alkyle, z. B. das dem H am nächsten stehende CH_3, wenn sie in einem Pinakon an C.OH gebunden sind, die Rolle des H in sonstigen 1,2-Glykolen übernehmen können. Nur solche Pinakone würden Pinakoline, d. h. Ketone $R_3C.CO.R$ liefern, während andere Pinakone sich ganz anders verhalten und vielleicht Oxyde geben würden.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 64.

Dazu mag noch bemerkt werden, daß im Sinne der Erlenmeyer'schen Vorstellung von der Pinakolinbildung ein Unterschied im Verhalten verschiedener Pinakone je nach der Natur der an C.OH gebundenen Alkyle nicht wahrscheinlich ist. Denn die Bildung eines Dreierringes kann ebenso gut an einem Pinakon ex Dipropylketon wie am Pinakon ex Dimethylketon sich vollziehen:

$$\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \\ HO \end{matrix} \!\!>\! C - C \!<\!\! \begin{matrix} OH \\ C_3H_7 \\ CH_2.C_2H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix} \!\!>\! \underset{\diagdown\;\diagup \atop CH.C_2H_5}{C - C} \!<\!\! \begin{matrix} OH \\ C_3H_7 \end{matrix}$$

$$\rightarrow \begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix} \!\!>\! C.CO.C_3H_7.$$

Es schien mir um so mehr geboten, dem Gedanken, ob nur gewisse (z. B. die Methyl enthaltenden) Pinakone mit verdünnten Säuren Pinakoline $R_3C.CO.R$ liefern, experimentell nachzugehen, als, wenn man die bisher bekannten Pinakoline aus der Fettreihe durchgeht, man die Wahrnehmung macht, daß sie sämtlich aus Pinakonen hervorgehen, die mindestens eine Methylgruppe gebunden an C.OH enthalten. Ich habe deshalb einige Herren in meinem Laboratorium veranlaßt, zu untersuchen, ob Pinakone, die aus Diäthyl-, Dipropylketon u. dgl. hervorgehen, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure sich analog wie das Pinakon aus Dimethylketon verhalten, d. h. Pinakoline liefern. Die erste dieser Untersuchungen, das Butyronpinakon betreffend, wurde von Herrn Zumpfe ausgeführt und bereits veröffentlicht.[1] Eine zweite Arbeit, die das Propionpinakon betrifft, von Herrn S. Kohn, folgt im Anschluß an vorliegende Notiz.

Beide Arbeiten haben übereinstimmend ergeben, daß kein Pinakolin $R_3C.CO.R$ entsteht; vielmehr bilden sich aus Butyronpinakon ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{26}$ und ein Oxyd $C_{14}H_{28}O$, aus Propionpinakon ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ und ein Oxyd $C_{10}H_{20}O$. Die Kohlenwasserstoffe enthalten eine doppelte

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 124 (1904).

Bindung. Die beiden Oxyde sind schwer angreifbare Körper, die keine Oxime liefern und von Zinkäthyl nicht angegriffen werden. Da ihr Oxydcharakter außer Zweifel steht, würde es wohl am nächsten liegen, ihre Bildung und ihre Konstitution in folgender Weise aufzufassen:

$$(C_2H_5)_2 . C(OH)-C(OH)(C_2H_5)_2 \rightarrow \begin{array}{c} (C_2H_5)_2 . C \!-\! C(C_2H_5)_2 . \\ \diagdown\!\diagup \\ O \end{array}$$

Dagegen spricht aber ihr Verhalten zu Wasser, von welchem sie selbst beim Erhitzen auf 200° im Rohre nicht angegriffen werden, während dies von einem 1,2-Oxyd unter Rückbildung von Pinakon zu erwarten wäre. Die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser würde auf 1,4- oder 1,5-Oxyde hinweisen, doch läßt sich die Bildung solcher Oxyde aus Pinakonen nicht in einfacher und begründeter Weise deuten. Über das Verhalten von 1,3-Oxyden zu Wasser ist bisher nichts bekannt. Wenn man die vorläufig ganz unbewiesene Annahme machen dürfte, daß sie sich den 1,4-Oxyden in dieser Beziehung ähnlich verhalten, so ließe sich die Entstehung aus den Pinakonen und die Konstitution der Oxyde etwa in folgender Weise deuten:

$$\begin{array}{lll} CH_3 \quad\quad CH_3 & CH_3 \quad CH_3 & CH_3 \quad\quad\quad CH_3 \\ CH_2 \quad\quad CH_2 & CH \quad\;\; CH_2 & CH-O\diagdown \; CH_2 \\ & \| & \quad\quad\quad\quad \diagdown \\ C(OH)-C(OH) \rightarrow & C\text{——}C(OH) \rightarrow & CH\text{———}C \\ CH_2 \quad\quad CH_2 & CH_2 \quad CH_2 & CH_2 \quad\quad\quad CH_2 \\ CH_3 \quad\quad CH_3 & CH_3 \quad CH_3 & CH_3 \quad\quad\quad CH_3 \end{array}$$

und ähnlich für das Oxyd aus Butyronpinakon:

$$\begin{array}{lll} CH_3 \quad\quad CH_3 & CH_3 \quad CH_3 & CH_3 \quad\quad\quad CH_3 \\ CH_2 \quad\quad CH_2 & CH_2 \quad CH_2 & CH_2 \quad\quad\quad CH_2 \\ CH_2 \quad\quad CH_2 & CH \quad\;\; CH_2 & CH-O\diagdown \; CH_2 \\ & \| & \quad\quad\quad\quad \diagdown \\ C(OH)-C(OH) \rightarrow & C\text{——}C(OH) \rightarrow & CH\text{———}C \\ CH_2 \quad\quad CH_2 & CH_2 \quad CH_2 & CH_2 \quad\quad\quad CH_2 \\ CH_2 \quad\quad CH_2 & CH_2 \quad CH_2 & CH_2 \quad\quad\quad CH_2 \\ CH_3 \quad\quad CH_3 & CH_3 \quad CH_3 & CH_3 \quad\quad\quad CH_3 \end{array}$$

Diese Deutung ist einstweilen rein hypothetisch und es wird noch weiterer Versuche bedürfen, um die Konstitution der angeführten Oxyde und Kohlenwasserstoffe festzustellen. Auch werden die Versuche fortgesetzt, um zu ermitteln, ob in der Tat nur solche Pinakone, welche Methyl an C.OH gebunden enthalten, Pinakoline liefern, wie es nach den Versuchen Zumpfe's und S. Kohn's den Anschein hat. Dem entgegen stehen die Beobachtungen an dem aus Benzophenon dargestellten Pinakon, welches zwei isomere Benzpinakoline liefern soll, deren eines anscheinend die Konstitution $(C_6H_5)_3C.CO.C_6H_5$ aufweist.

Reduktion des Dimethyl-Trimethylenglykols (Propan-1, 3-diol-2, 2-dimethyl) mittels rauchender Jodwasserstoffsäure

von

Dr. **Paul Meyersberg.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1904.)

Rauchende Jodwasserstoffsäure wird bekanntlich schon seit langer Zeit als außerordentlich kräftiges Reduktionsmittel verwendet. Nachdem bereits bei einzelnen Versuchen ihre reduzierende Wirkung auf mehrwertige Alkohole (siehe unten) erprobt worden war, erschien 1864 als erste größere systematische Untersuchung hierüber eine Abhandlung von Luynes und Salet,[1] die höhere Alkohole (Glyzerin, Erythrit u. dgl.) durchwegs zu Kohlenwasserstoffen reduzierten. 1870 veröffentlichte Berthelot[2] eine große Arbeit über die reduzierende Wirkung der rauchenden Jodwasserstoffsäure, worin er feststellte, daß alle organischen Substanzen durch einen großen Überschuß an dieser Säure und unter Druck zu den betreffenden Kohlenwasserstoffen reduziert werden können. Ferner konstatierte er, daß man durch Modifizieren der äußeren Bedingungen zu allen Zwischenprodukten bei dieser Reduktion gelangen muß.

Speziell die Einwirkung der Säure auf Glykole war schon vorher in mehreren Fällen untersucht worden, und zwar mit

---

[1] Bull. soc. chim. de Paris, 1864, I., 166.

[2] Ann. chim. phys., [4], XX, 392; C. Bl., 1871, 525.

Äthylenglykol von M. Simpson (1859),[1] der hiebei, wie er vermutete, das Jodhydrin $JCH_2.CH_2OH$ erhielt; ferner ließ A. Wurtz (1861)[2] rauchende JH auf Propylen- und Butylenglykol einwirken. Wurtz, der hiebei mit einem großen Überschuß mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzte, erhielt in beiden Fällen ohne Zwischenprodukt C_3H_7J respektive C_4H_9J, von welchen er leicht zu den entsprechenden Alkoholen gelangte. Daß in keinem Fall ein Dijodid auftrat, ist nach den Untersuchungen von E. Erlenmeyer (1866)[3] über die Einwirkung von JH auf Glyzerin nicht zu verwundern, da auch daraus bekanntlich immer nur ein Monojodid erhalten wird. Erlenmeyer stellte hiebei allerdings als möglich auf, daß aus den bereits früher bearbeiteten Glykolen sich intermediär das Dijodid bildet, das aber sofort weiter zersetzt wird.

Einwirkung auf das Dimethyltrimethylenglykol.

Einer Anregung des Herrn Hofrates Lieben folgend, versuchte ich, das von Just[4] am hiesigen Laboratorium und auch von Apel und Tollens[5] 1896 dargestellte Pentaglykol

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix}$$

womöglich zu dem entsprechenden Amyljodid zu reduzieren, um auf diese Weise zu dem betreffenden Alkohol, dem Tertiärbutylcarbinol, zu gelangen. Auf das genannte Glykol hatten bereits Apel und Tollens[5] Jodwasserstoffsäure einwirken lassen. Sie erhitzten das Glykol mit überschüssiger Säure (sp. G. 1·656) unter Hinzufügen von rotem Phosphor 2 Stunden auf dem Glyzerinbade und erhielten so ein Öl, dessen Analyse zwar auf das Pentaglykolmonojodhydrin stimmt, über welches jedoch alle weiteren Angaben fehlen. Ferner reagierten sie mit rauchender Jodwasserstoffsäure (sp. G. 1·96) und rotem

---

1 Chemic. Gaz., 1859, 334; C. Bl., 1860, 22.

2 Ann. chim. phys., [3], 1861, 63, 123; C. Bl., 1862, 798.

3 Ann. Chem. Pharm., 139 (2), 211; C. Bl., 1866, 870.

4 Monatshefte für Chemie, 1896.

5 Liebig's Annalen, 1896, 289, 43.

Phosphor im Einschmelzrohr bei 150°, wodurch ein Produkt resultierte, das nicht näher untersucht wurde und keinen konstanten Siedepunkt zeigte.

Experimenteller Teil.

Bei der Darstellung des Glykols hielt ich mich genau an die Angaben von Just,[1] nach denen auch schon Fischer und Winter[2] gearbeitet hatten. Das Glykol wurde zwar immer schön erhalten, die Ausbeuten waren jedoch im Vergleich zu dem nicht leicht rein zu beschaffenden Isobutyraldehyd als Ausgangsmaterial recht schlecht: 20 bis 40 % des verwendeten Isobutyraldehydes, manchmal noch schlechter. Ich entschloß mich daher auf Anraten des Herrn Dr. A. Franke, das Glykol nach einem von diesem bereits erprobten Verfahren darzustellen, durch welches die Hälfte des Isobutyraldehydes erspart wird und die Ausbeute sich auf zirka 60 % des Aldehydes erhöhte.[3]

Bei der Reduktion des Glykols ging ich zunächst sehr vorsichtig zu Werke, um ja nicht zu weit zu reduzieren und etwa den Kohlenwasserstoff zu erhalten. Ich erhitzte daher mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (sp. G. 2·00) zuerst auf dem Wasserbade unter den verschiedensten Bedingungen, ohne jedoch ein einheitliches Jodierungsprodukt isolieren zu können. Infolgedessen ließ ich die Einwirkung im Einschmelzrohr unter Erhitzen bis 100° erfolgen. Nachdem ich nun auf Grund mehrerer Versuche konstatiert hatte, daß ein nicht sehr großer Überschuß an JH keinesfalls zu dem Amyljodid führt, sondern in geringer Ausbeute nur Jodhydrin liefert, wurde nunmehr

[1] Monatshefte für Chemie, 1896.

[2] Monatshefte für Chemie, 1900.

[3] Während bei dem bisherigen Verfahren 2 Moleküle Isobutyraldehyd auf 1 Formaldehyd (1 Teil Isobutyraldehyd, 0·521 Teile Formalin, 3·244 Teile 12prozentige alkoholische Kalilauge) verwendet wurden, wobei stets 1 Molekül Isobutyraldehyd als isobuttersaures Kalium verloren gehen mußte, wendet Dr. Franke das umgekehrte Gewichtsverhältnis an: 1 Isobutyraldehyd auf 2 Formaldehyd [1 Teil Isobutyraldehyd, 2·08 Formalin, 6·483 alkoholischer KOH (12prozentig)]. Dadurch tritt die Säureoxydation beim Formaldehyd ein. Dr. Franke will auf diese Weise sogar einmal über 100 % vom verwendeten Isobutyraldehyd an Glykol erhalten haben.

mit einem sehr großen Überschuß an JH gearbeitet. Ich erhitzte hiebei mit 10 Molekülen rauchender Jodwasserstoffsäure auf ein Molekül Glykol im Einschmelzrohr 24 Stunden auf 100°. In dem tief dunkelgefärbten Gemisch ließ sich bei greller Durchleuchtung oben eine deutliche Schicht erkennen, die im Scheiderohr abgetrennt wurde. Die Ausbeute an diesem tief dunkelbraunen Öl war sehr gut. Es wurde mit KOH-haltigem, dann mit reinem Wasser wiederholt gewaschen, wobei es ganz lichtgelb und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium klar durchsichtig braun wurde; es färbte sich jedoch beim Stehen auch im Dunkeln sehr schnell dunkelrot. Es wurde im Vakuum destilliert, wobei zwei Hauptfraktionen aufgefangen und untersucht wurden: I. 32 *mm*, 48° bis 50° gelbbraun, schwacher Terpentingeruch, durchsichtig, stark verfärbend; II. 22 *mm*, 101° bis 103° dunkelrot, klar durchsichtig. Rückstand und Nachlauf waren nur sehr gering, fast bloß ausgeschiedenes Jod. Die beiden Fraktionen waren ungefähr in gleicher Menge vorhanden. Die Analysen ergaben für I. 63·55 % J; 63·44 % J; da sich für das Amyljodid 64·08 % J berechnet, so ist dieses Produkt als noch nicht ganz reines Monojodid zu betrachten. Für II. ergab sich:

0·2135 *g* gaben (Carius) 0·2357 *g* AgJ.
0·1538 *g* gaben 0·1586 *g* CO_2 und 0·0724 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}JOH$
J	59·22	59·29
C	28·13	28·04
H	5·23	5·19

Dies ist somit reines

Amylenjodhydrin,

vermutlich von etwas ausgeschiedenem Jod dunkelrot gefärbtes, klares, schweres Öl, ziemlich leicht beweglich, von schwachem, terpentinartigem Geruch, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Dampftension:	114°...35 *mm*	104°...25 *mm*
	110°...30 *mm*	103°...22 *mm*.

Durch bloße Destillation konnte es nicht gelb erhalten werden, wie es von Apel und Tollens angeblich dargestellt worden war (siehe oben).

Nachdem so die Bedingungen für die Reduktion ermittelt waren und auch das auftretende Zwischenprodukt, das Pentaglykoljodhydrin, rein isoliert worden war, wurde nur mehr darauf hingearbeitet, möglichst viel von dem Monojodid zu erhalten. Es wurden größere Mengen Glykol der Reduktion unterzogen, auf welche ich stets 9 bis 10 Moleküle JH einer frischen oder höchstens dreimal zur Reduktion verwendeten rauchenden Säure (sp. G. 2·00) einwirken ließ, auf 1 *g* Glykol somit zirka 16 *g* Jodwasserstoffsäure (zu 75 % JH gerechnet). Das Gemisch wurde in Bombenrohre eingeschmolzen und auf 100 bis 110° erhitzt. Solange sich nicht oben eine deutliche Schicht abgesetzt hatte oder diese Schicht nach weiterem Erhitzen noch eine Zunahme zeigte, wurde mit dem Erwärmen fortgesetzt. Dies dauerte durchschnittlich 30 Stunden. Dann wurde geöffnet, wobei sich nie ein nennenswerter Druck zeigte; die Schichten wurden bei greller Durchleuchtung abgetrennt. Das oben schwimmende, meist ganz undurchsichtige Öl wurde mit KOH und Wasser bis zur Entfärbung gewaschen, im Scheidetrichter abgelassen, mit geschmolzenem $CaCl_2$ getrocknet und hierauf im Vakuum destilliert. Nachdem festgestellt worden war, daß nur die bei verschiedenen Versuchen zwischen 40 und 52° bei 15 bis 35 *mm* Druck übergehenden Anteile das Jodid enthalten, wurde am Wasserbad bis zu diesen Temperaturen abdestilliert, solange die übergehenden Tropfen lichtgelb waren. Sodann wurde unterbrochen und die Rückstände abermals wie früher mit überschüssiger Säure eingeschmolzen und 20 bis 30 Stunden bis 110° erhitzt. Das wurde so lange fortgesetzt, als überhaupt beim Destillieren bei den genannten Temperaturen noch etwas überging. Nach dieser Behandlung trat auch kaum mehr eine nennenswerte Menge an Jodhydrin auf; über 100° trat stets Zersetzung ein. Der endlich verbleibende Rückstand war dickflüssig, schwarz von ausgeschiedenem Jod, roch unangenehm teerartig; er betrug immer noch ein Drittel des gesamten abgeschiedenen Öls.

Es wurde beobachtet, daß ein Hinausgehen über 120° und länger als 40stündiges Erhitzen im Rohr, offenbar infolge von Zersetzung des Jodides, die Ausbeute verschlechterte, ferner daß 4 bis 5 mal verwendete Jodwasserstoffsäure keine Reduktionswirkung mehr besitzt. Die abgeschiedene Ölschicht muß sich immer oben befinden und klar abgesetzt sein. Die auf diese Weise erzielte Ausbeute an Monojodid betrug bestenfalls 40% von der angewendeten Glykolmenge, also zirka 20% der aus dieser berechneten Menge.

Das Amyljodid (Tertiärbutylcarbinjodid).

Das bis 52° im Vakuum übergehende Öl, das stets unter Lichtabschluß aufgefangen wurde, war frisch destilliert in größerer Menge fast farblos, wurde aber rasch gelb, beim Stehen dunkelbraun, blieb jedoch stets klar durchsichtig. Die Analyse des konstant siedenden Öles ergab:

0·2547 *g* gaben (Carius) 0·3011 *g* AgJ.
0·1864 *g* gaben 0·2089 *g* CO_2 und 0·09395 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{57}H_{11}J$
J	63·88	64·08
C	30·56	30·31
H	5·65	5·61

Es ist also zweifellos das gesuchte Amyljodid: Lichtgelbes, sich beim Stehen braun färbendes Öl, leicht beweglich, von angenehmem, schwachem Geruch, mit Wasserdämpfen, anscheinend nicht ohne teilweise Verseifung, flüchtig.

Spezifisches Gewicht: $D_{13°} = 1·5317$; $D_{26°} = 1·463$.

Dampftension: 52°...35 *mm* 50°...30 *mm*,
51°...32 *mm* 42 bis 44°...20 *mm*.

Dieses Jodid war bereits von L. Tissier (1893)[1] aus Tertiärbutylcarbinol dargestellt worden. Die Angaben sind jedoch nicht sehr genau. Er stellt nur fest, daß es beim Erhitzen

[1] Ann. chim. phys., Ser. 6, 29 (1893), 363.

auf 127 bis 129° unter Zersetzen destilliert. Es wird ferner eine bestimmt unzutreffende Dichte: $D_{0°} = 1 \cdot 0502$ angegeben, eine Zahl, die offenbar auf einen Druckfehler zurückzuführen ist, denn für das Bromid wird $D_{0°} = 1 \cdot 2253$ angegeben und die Dichten der isomeren Jodide liegen zwischen $D_{22°} = 1 \cdot 4387$ und $D_{0°} = 1 \cdot 5425$.

Der beschriebene Verlauf der Reduktion kann durch folgende Reaktionen veranschaulicht werden:

$$(CH_3)_2 = C \langle {CH_2OH \atop CH_2OH} + JH = (CH_3)_2 = C \langle {CH_2J \atop CH_2OH} + H_2O$$

Pentaglykol Jodhydrin

$$(CH_3)_2 = C \langle {CH_2J \atop CH_2OH} + 2JH = (CH_3)_2 = C \langle {CH_2J \atop CH_3} + H_2O + J_2.$$

Jodid

Verseifung des Monojodides.

A. Verseifung mit Wasser.

Um aus dem Jodid den entsprechenden Alkohol zu erhalten, wurde zunächst eine Verseifung mit einem großen Überschuß an Wasser versucht; hiebei war geplant, falls die Verseifung auf diese Weise nicht gelingen sollte, irgend ein kräftigeres alkalisches Verseifungsmittel hinzuzufügen. Es wurde zunächst mit etwa der zehnfachen Menge Wasser am Rückflußkühler gekocht, wobei das unten befindliche braune Öl sich lichtgelb färbte. Nach 6 Stunden war die Flüssigkeit stark sauer und wurde mit Pottasche neutralisiert. Die Menge des Öles hatte abgenommen, der Geruch war nun kräftiger, mehr terpentinartig. Nach 2 Tagen wurde überschüssige Pottasche hineingegeben und die Wassermenge verdoppelt, da das Öl nicht mehr abgenommen hatte und noch eine beträchtliche Menge vorhanden war. Hierauf wurde solange weiter gekocht, bis nur mehr ganz wenig Öl übrig war; im ganzen wurde 5 Tage lang gekocht, wobei ein auffallender Geruch eines etwa oben aus dem Kühler entweichenden Gases nicht bemerkt wurde. Nun wurde einfach abdestilliert. Der mit den ersten Anteilen des Wassers übergehende letzte Rest des Jodides

wurde abgehoben und die Destillation solange fortgesetzt bis das Destillat fast geruchlos erschien. Durch wiederholtes Fraktionieren des ersten Destillates wurde dieses konzentriert, nachdem vorher stets mit Pottasche gesättigt worden war. In der ersten konzentrierten Fraktion schied sich endlich durch Aussalzen eine dünne, gelbliche Flüssigkeitsschicht oben ab, im ganzen etwa 3 cm^3 mit einem entfernt an Fuselöl erinnernden Geruch. Dies wurde abgehoben, mit entwässertem Na_2SO_4 getrocknet und zweimal destilliert, wobei zwei Fraktionen aufgefangen wurden: I. 92 bis 105° zirka 1 cm^3; II. 105 bis 114° zirka 1·5 cm^3. Der Geruch des wasserhellen Destillates war zwar fuselartig, aber nicht der des Amylalkoholes. Im Kolben war eine geringe Menge einer gelben Flüssigkeit zurückgeblieben. Die Analyse von II. ergab:

0·1596 *g* gaben 0·3892 *g* CO_2 und 0·1890 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O$
H	13·16	13·75
C	66·50	68·09

Es dürfte somit eine geringe Menge eines Amylalkohols entstanden sein, die aber augenscheinlich etwas wasserhältig, infolge der sehr geringen Ausbeute jedoch nicht weiter zu reinigen war.

Der Rest der wässerigen Lösung, der ganz klar war und nur mehr schwachen Geruch zeigte, wurde mit Äther ausgezogen; der Äther hatte jedoch nichts aufgenommen.

Da somit bei dieser Verseifung aus zirka 27 *g* Jodid nur eine geringe Menge Alkohol entstanden, sonst aber nichts aufzufinden war, muß geschlossen werden, daß ein erheblicher Teil in Gasform aus dem Rückflußkühler entwichen war. Dieses Gas kann nur ein niedrig siedender Kohlenwasserstoff, in diesem Fall ein Amylen (*n*-Amylen, Siedepunkt 37°) gewesen sein.

Das Auftreten eines solchen Amylens hatte bereits Tissier (a. a. O.) beobachtet bei der Destillation des Jodides und

Chlorides und bei der Verseifung des Bromides des Tertiärbutylcarbinols mit alkoholischem Kali. Er schreibt ihm die Formel: $(CH_3)_2 = C = CH.CH_3$ zu, was eine Umlagerung voraussetzt. Vielleicht hat sich auch hier dieses Amylen gebildet. Leider konnte aus Mangel an Material nach diesem nicht weiter geforscht werden.

B. Darstellung des Carbinols aus dem Acetat.

Nachdem also die Verseifung mit Wasser nicht das gewünschte Resultat ergeben hatte, wurde nun versucht, zuerst aus dem Jodid das Acetat darzustellen, um dann die Verseifung mit diesem durchzuführen.

Zunächst wurde mit einer geringen Menge ein Versuch gemacht, indem das Jodid über trockenes Silberacetat gegossen und mehrere Stunden erhitzt wurde. Schon beim Hineingießen war unter Erwärmung Entfärbung eingetreten und beim Abdestillieren ging mit etwas Essigsäure eine farblose Flüssigkeit in ziemlicher Menge über. Das so erhaltene Produkt wurde mit Pottaschelösung gewaschen, wobei sich auf dem Wasser eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit absetzte von jenem angenehm birnartigen Geruch, wie er von Tissier (a. a. O.) für das Acetat des Tertiärbutylcarbinols beschrieben wird. Nach zirka zweimonatlichem Stehen mit Wasser war der angenehme Geruch zum Teil einem fuselartigen gewichen und das Wasser zeigte saure Reaktion. Da sich außerdem die Acetatmenge bedeutend verringert hatte, so war also offenbar teilweise Verseifung des Esters erfolgt.

Nunmehr wurde mit 7 *g* Jodid (leider stand mir nicht mehr zur Verfügung) die Acetatbildung folgendermaßen vorgenommen. Das Jodid wurde in etwa der doppelten Menge Eisessig gelöst und diese Lösung über trockenes Silberacetat gegossen, hierauf mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Auch hier war gleich anfangs beim Hineingießen Entfärbung eingetreten, die jedoch nach einiger Zeit einer nicht mehr verschwindenden schwachen Gelbfärbung wich. Hierauf wurde filtriert, der Rückstand mit Eisessig gewaschen und dann mit Pottasche das Filtrat vorsichtig neutralisiert; es schied sich

oben eine fast farblose, dünne Schicht von angenehm birnartigem Geruch ab. Sie wurde abgehoben, in verdünnte Kalilauge gegossen und 5 Stunden unter dem Rückflußkühler gekocht. Der Kühler wurde oben mit einem mit Wasser gefüllten Kolben verbunden, um eventuell flüchtige Produkte aufzufangen; solche traten jedoch nicht auf.

Nachdem sich alles gelöst hatte, wurde unterbrochen und abdestilliert, da ein fuselartiger an Stelle des Acetatgeruches getreten war. Als das überdestillierende Wasser fast ganz geruchlos war, wurde unterbrochen und das Destillat mit Pottasche ausgesalzen. Es setzte sich nun oben eine schwach gelb gefärbte leicht bewegliche Schicht ab. Diese wurde abgehoben und getrocknet. Es war zirka 0·5 *g* von deutlich fuselartigem Geruch. Dies wurde destilliert, wobei die zwischen 110° und 120° übergehenden farblosen Anteile (Siedepunkt des Tertiärbutylcarbinols nach Tissier 113° bis 114°) aufgefangen wurden. Die Verbrennung dieses Destillates ergab:

0·1473 *g* gaben 0·1768 *g* H_2O und 0·3644 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O$
C	67·51	68·09
H	13·45	13·76

Es lag also tatsächlich ein Amylalkohol vor, der aber infolge der sehr geringen Menge nicht ganz rein, offenbar wieder noch etwas feucht war, weshalb er auch nicht wie das reine Tertiärbutylcarbinol kristallisieren konnte. Daß dieser Alkohol aber dennoch vorlag, ist wohl aus dem innerhalb weiter Grenzen bestimmten Siedepunkt zu schließen.

Schlußbetrachtung.

Nach den angeführten Versuchen ist es wohl nicht zweifelhaft, daß man es hier mit Derivaten des Tetramethylmethans zu tun hatte, ein neuerlicher Beweis für die Konstitution des Ausgangsmaterials, des Pentaglykols, wie es von Apel und

Tollens genannt wurde. Diesem kommt somit tatsächlich die bereits von Just[1] bewiesene Formel zu:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH. \end{matrix}$$

An dieser Stelle sei noch zusammenfassend auf den bei den beschriebenen Versuchen eingeschlagenen Weg hingewiesen, der ein Aufsteigen in der Reihe der Alkohole bedeutet. Das eigentliche Ausgangsmaterial war Isobutylalkohol; der Weg war somit folgender:

$$\underset{\text{Isobutylalkohol}}{(CH_3)_2 = CH.CH_2OH} \rightarrow \underset{\text{Isobutyraldehyd}}{(CH_3)_2 = CH.COH} \rightleftarrows$$

$$\rightarrow \underset{\text{Pentaglykol}}{(CH_3)_2 = C < \begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{Amylenjodhydrin}}{(CH_3)_2 = C < \begin{matrix} CH_2J \\ CH_2OH \end{matrix}} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{Amyljodid}}{(CH_3)_2 = C < \begin{matrix} CH_2J \\ CH_3 \end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{Tertiärbutylcarbinol}}{(CH_3)_2 = C < \begin{matrix} CH_2OH \\ CH_3. \end{matrix}}$$

Dieses Aufsteigen muß überall dort in analoger Weise durchführbar sein, wo eine Glykolbildung durch Kondensation mit Formaldehyd möglich ist.

Zum Schlusse sei mir noch gestattet, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Hofrat Prof. Dr. A. Lieben und Herrn Dr. C. Pomeranz für ihr förderndes Interesse sowie Herrn Dr. A. Franke für sein liebenswürdiges Entgegenkommen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1896.

Zur Kenntnis der α-Pyridintricarbonsäure

von

Alfred Kirpal.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Carbocinchomeronsäureanhydrid. Wird α-Pyridintricarbonsäure mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, so tritt rasche Lösung der Substanz ein und es bildet sich unter Kohlensäureabspaltung das Anhydrid der Cinchomeronsäure; diese Umsetzung ist auch bei weit niederer Temperatur noch eine vollständige, wenn genügend lange erhitzt wird.

Bei einer Temperatur von 30 bis 40° tritt keine Kohlensäureabspaltung mehr ein, es bildet sich vielmehr quantitativ das Anhydrid der α-Pyridintricarbonsäure. 20 *g* der Säure wurden mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid 8 Tage in der Nähe der Dampfheizung stehen gelassen, nach dieser Zeit war die Umsetzung beendet. Das Anhydrid bildet eine farblose, körnige Masse, welche in kaltem Essigsäureanhydrid schwer löslich ist. Zur Analyse wurde die Substanz aus mäßig warmem Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Schmelzpunkt 170°.

α-Pyridintricarbonsäureanhydrid spaltet beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade die α-ständige Carboxylgruppe ab und geht in Cinchomeronsäureanhydrid über. Diese Reaktion spricht dafür, daß dem Anhydrid von den zwei in Betracht kommenden Strukturformeln

COOH CO>O CO N (I) CO—O CO COOH N (II)

I II

die zweite zukommt; mit Rücksicht auf die Möglichkeit einer Umlagerung ist die Formel jedoch nicht streng bewiesen.

Durch Einwirkung von Thionylchlorid auf α-Pyridintricarbonsäure hat H. Meyer[1] ein Anhydridchlorid erhalten, welchem nach der für das Anhydrid aufgestellten Struktur folgende Formel zuzuschreiben wäre:

CO—O CO COCl N

Bei der Titration des Carbocinchomeronsäureanhydrids erhielt ich mit der Theorie völlig übereinstimmende Resultate.

0·2010 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, verbrauchen zur Neutralisation 31·2 cm^3 $^1/_{10}$normale Lauge. Berechnet: 31·2 cm^3 $^1/_{10}$normale Lauge.

0·1980 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·3595 *g* Kohlensäure und 0·0297 *g* Wasser.

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 585 (1901). Auf p. 583 derselben Abhandlung wird gezeigt, daß der saure Methylester der Cinchomeronsäure (es war damals nur einer bekannt) bei Behandlung mit Thionylchlorid in Cinchomeronsäuremethylesterchlorid übergeht. Da die Struktur des Esters noch nicht mit Sicherheit erschlossen war, konnte der Verfasser auch für das Esterchlorid die Formel nicht fixieren. Inzwischen habe ich den fraglichen Ester als γ-Methylester erkannt (Monatshefte für Chemie, *23*, 239); hiernach kommt dem von H. Meyer dargestellten Körper folgende Strukturformel zu:

$COOCH_3$ COCl N

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_3O_5N$
C..........	49·51	49·74
H	1·66	1·55

α-Pyridintricarbonsäure-β-Methylester. Carbocinchomeronsäureanhydrid wurde mit einem Überschuß von Methylalkohol kurze Zeit erwärmt, die eingeengte Lösung schied in der Kälte ein Haufwerk von farblosen Kristallen ab. Aus Wasser umkristallisiert, erhält man glänzende Täfelchen vom Schmelzpunkt 170°. Titration und Methoxylbestimmung ergaben für einen Monomethylester der α-Pyridintricarbonsäure stimmende Werte.

0·1422 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, verbrauchten zur Neutralisation 12·6 cm^3 $^1/_{10}$normale Lauge. Berechnet: 12·64 cm^3 $^1/_{10}$normale Lauge.

0·1963 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·2084 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4O_5N(OCH_3)$
$O—CH_3$......	14·01	13·77

Anhydride unsymmetrischer Säuren reagieren nach Wegscheider [1] in dem Sinne, daß vorwiegend das stärkere Carboxyl esterifiziert wird, daneben kann auch der isomere saure Ester entstehen. Da man mit Recht annehmen kann, daß bei der α-Pyridintricarbonsäure die mittelständige Carboxylgruppe die stärkste ist, so wird die Umsetzung zwischen Anhydrid und Alkohol vorwiegend nach folgender Gleichung stattfinden müssen:[2]

---

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 144 (1895); *18*, 631 (1897); *20*, 692 (1899); *23*, 360 (1902).

[2] Eine Änderung der Strukturformel des Anhydrids führt bei der Umsetzung mit Alkohol zu derselben Esterformel.

$$\text{Pyridin-}\begin{array}{l}CO-O\\ |\\ CO\\ COOH\end{array}\;(\text{N}) + CH_3OH = \text{Pyridin-}\begin{array}{l}COOH\\ COOCH_3\\ COOH\end{array}\;(\text{N})$$

Dem von mir erhaltenen Ester, welcher das Hauptprodukt dieser Umsetzung bildet, wird daher die Struktur eines β-Esters zukommen. Neben diesem Hauptprodukt enthält die alkoholische Mutterlauge ein Estergemisch, aus welchem durch fraktionierte Kristallisation ein Körper mit höherem Schmelzpunkt isoliert werden konnte, derselbe dürfte den isomeren γ-Ester vorstellen. Ich beabsichtige in einer späteren Abhandlung diesbezüglich nähere Mitteilung zu machen.

Erscheint für den Ester vom Schmelzpunkt 170° die β-Stellung der Methylgruppe nach der Wegscheider'schen Esterregel einigermaßen bestimmt, mußte doch nach einer Bestätigung dieser Annahme gesucht werden.

Die Methode Hofmann's zum Abbau von Säureamiden, die ich mit Erfolg zum Stellungsnachweis unsymmetrischer Estersäuren wiederholt verwendet habe,[1] versagt in diesem Falle vollständig. Der α-Pyridintricarbonsäureester läßt sich zwar glatt in die zugehörige Aminsäure überführen, diese wird jedoch durch wässerige Bromlauge völlig verseift. Auch das Verfahren von Jeffreys,[2] der in methylalkoholischer Lösung arbeitet, führte nicht zum Ziel; die Substanz blieb unverändert.

Das Ausbleiben einer Reaktion, die bei den bisher untersuchten Amiden von Pyridincarbonsäuren immer glatt verlaufen war, ist bemerkenswert und läßt im Sinne der Lehre von der sterischen Hinderung die Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß in dem vorliegenden Falle die mittelständige Karboxylgruppe amidiert sei.

Eine ganz ähnliche Beobachtung wurde von Kahn[3] gelegentlich der Konstitutionsbestimmung von 3-Nitrophtal-β-Methylestersäure gemacht.

---

1 Monatshefte für Chemie, *21*, 957 (1900); *23*, 239 und 929 (1902).

2 Berl. Ber., *30*, 898 (1897); Annalen, *22*, 14 (1899).

3 Berl. Ber., *35*, 3857 (1902).

Während nämlich 3-Nitrophtal-β-Methylestersäure durch den Hofmann'schen Abbau in glatter Reaktion bis zur 6-Nitro-2-Aminobenzol-1-Carbonsäure abgebaut werden konnte,

$$\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOCH}_3)(\text{COOH})(\text{NO}_2) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_3(\text{CONH}_2)(\text{COOH})(\text{NO}_2) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{COOH})(\text{NO}_2)$$

ließ sich die Reaktion bei der 3-Nitrophtal-α-Methylestersäure

$$\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{COOCH}_3)(\text{NO}_2)\,.$$

nicht durchführen.

Beweisend für die β-Stellung des Alkyls in Carbocinchomeronsäuremonomethylester dürfte dessen Verhalten bei der weiteren Esterifizierung mit alkoholischer Salzsäure sein.

1 *g* des Esters wurde in 50 cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst und in die siedend heiße Lösung ein langsamer Strom sorgfältig getrockneter Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet; hierauf wurde der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert, der Rückstand mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt und mit Äther bis zur Erschöpfung extrahiert. Aus dem Ätherextrakt konnten 0·5 *g* an reinem, völlig farblosem Trimethylester gewonnen werden. Aus Alkohol und Wasser erhielt ich glänzende, prismatische Blättchen vom Schmelzpunkt 102°.[1]

---

[1] H. Meyer stellte den Neutralester der α-Pyridintricarbonsäure aus dem Dimethylester mittels Thionylchlorid dar, er fand den Schmelzpunkt für denselben etwas niedriger, bei 97°. Monatshefte für Chemie, *22*, 585 (1901). Zur Kontrolle für mein Präparat wurde eine Methoxylbestimmung gemacht.

0·1445 *g* der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0·4044 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_2O_3N(OCH_3)_3$
CH_3O	36·94	36·75

Da nun, wie nachstehend gezeigt werden soll, bei Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Carbocinchomeronsäure neben geringen Mengen Neutralester fast ausschließlich α-γ-Dimethylester entsteht, weil die mittlere Carboxylgruppe, als die sterisch gehinderte, unangegriffen bleibt, so muß in diesem Falle, wo aus dem sauren Monomethylester bei gleicher Behandlung 50% Neutralester gebildet werden, das sterisch gehinderte Carboxyl bereits verestert sein; wir kommen also auch auf diesem Wege zu der für die Estersäure bereits aufgestellten Strukturformel:

COOH
$COOCH_3$
COOH
N

In Übereinstimmung mit dieser Formel ist die große Beständigkeit der Estersäure beim Kochen mit Wasser.

Carbocinchomeronsäure-β-Amid. Wässeriges Ammoniak führt den sauren Ester der Carbocinchomeronsäure in das neutrale Ammoniumsalz einer Monaminsäure über, deren Struktur durch die Art der Entstehung genügend aufgeklärt ist

COOH, $COOCH_3$, COOH, N $+ 3 NH_3 =$ $COONH_4$, $CONH_2$, $COONH_4$, N $+ CH_3OH$

Aus der Lösung wird nach Vertreiben des überschüssigen Ammoniak, beim Einleiten von gasförmiger schwefeliger Säure ein saures Ammoniumsalz der Aminsäure gefällt. Das Salz ist relativ beständig, es kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen flachen Nadeln, verliert bei 100° ein Molekül Wasser und schmilzt bei 150° unter Zersetzung.

0·1453 *g* Substanz verloren bei 100° an Gewicht 0·0102 *g*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9O_5N_3+H_2O$
H_2O	7·02	7·34

0·1249 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, verbrauchten zur Neutralisation 5·8 cm^3 $^1/_{10}$ normale Lauge. Berechnet: 5·50 cm^3 $^1/_{10}$ normale Lauge.

Bei Zusatz einer stärkeren Mineralsäure zu der wässerigen Lösung dieses Ammoniumsalzes wird die freie Aminsäure gefällt. Sie kristallisiert in farblosen Prismen und schmilzt bei 180°. Längere Zeit auf den Schmelzpunkt erhitzt, geht sie unter Wasserverlust und Kohlensäureabspaltung in Cinchomeronsäureimid über.

0·1454 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 16·9 cm^3 Stickstoff bei 23° und 745 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_5N_2$
N	12·83	13·33

α-Pyridintricarbonsäuredimethylester wurde nach der Vorschrift von Rint[1] in guter Ausbeute gewonnen. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methylalkohol schmolz die Substanz bei 183°, während Rint den Schmelzpunkt von 165 bis 166° angibt. Eine Methoxylbestimmung, die ich zur Prüfung der Reinheit des Materials vornahm, ergab mit den berechneten gut übereinstimmende Zahlen.

0·2290 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·4487 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_3O_4N(OCH_3)_2$
OCH_3	25·82	25·94

Rint hat bei seiner Analyse eine Differenz von 1% zwischen den gefundenen und berechneten Werten.

Struktur der Dialkylester. α-Pyridintricarbonsäurediäthylester geht beim Erhitzen für sich auf 150 bis 160° und beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure im Rohr auf 210°

---

[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 223 (1897).

in Cinchomeronsäurediäthylester über; auf Grund dieses Verhaltens gibt Rint dem Ester folgende Strukturformel:

$$\text{Pyridinring (N unten) mit } COOC_2H_5 \text{ (oben)}, COOC_2H_5, COOH$$

Der hiebei entstehende Konflikt mit der V. Meyer'schen Esterregel, nach welcher bei der Esterifizierung mit Alkohol und Salzsäure ein α-γ-Ester entstehen müßte,

$$\text{Pyridinring (N unten) mit } COOC_2H_5 \text{ (oben)}, COOH, COOC_2H_5$$

wird durch seine gezwungene Erklärung intermediär verlaufender Nebenreaktionen nicht behoben.

Das Entstehen von Cinchomeronsäurediäthylester beim Erhitzen des Carbocinchomeronsäurediäthylesters kann zum Stellungsnachweis der Alkylgruppen nicht unbedingt als Beweis dienen, da nach den bisherigen Erfahrungen bei pyrogenen Reaktionen der Estersäuren außerordentlich leicht Umlagerungen eintreten können. Auch Rint hat dieser Möglichkeit unter Hinweis auf die einschlägige Literatur Erwähnung getan, die sich daraus ergebenden Folgerungen jedoch nicht gezogen. Inzwischen konnte ich zeigen,[1] daß Chinolinsäure-α-Methylester:

$$\text{Pyridinring (N unten) mit } COOH, COOCH_3$$

beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt unter Kohlensäureverlust in Nicotinsäuremethylester übergeht.

Diese Umsetzung, die glatt und nahezu quantitativ erfolgt, kann keinen Zweifel über die Unzulänglichkeit der von Rint

---

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 958 (1900).

angegebenen Beweisführung bestehen lassen. Für die Konstitutionsbestimmung des fraglichen Dialkylesters kommen vielmehr folgende Gesichtspunkte in Betracht:

Graebe und Leonhardt[1] haben nachgewiesen, daß Hemimellithsäure, mit Alkohol und Salzsäure in der Kälte behandelt, ausschließlich einen Dimethylester gibt, indem das mittlere Carboxyl, als das sterisch gehinderte, nicht angegriffen wird. In der Wärme entstehen unter sonst gleichen Bedingungen nach V. Meyer[2] neben Dimethylester geringe Mengen Neutralester.

Die α-Pyridintricarbonsäure bildet in der Pyridinreihe das vollkommene Analogon der Hemimellithsäure. Diese Analogie der Struktur kommt in ihrem Verhalten gegenüber alkoholischer Salzsäure deutlich zum Vorschein. Das Reaktionsprodukt besteht auch bei der Carbocinchomeronsäure der Hauptmenge nach aus Dimethylester, daneben bilden sich geringe Mengen Neutralester; der vollständigen Veresterung steht auch hier sterische Hinderung im Wege.

Diese weitgehende Übereinstimmung beider Säuren in ihrem Verhalten bei der Esterbildung findet in nachstehenden Strukturformeln

$COOCH_3$, $COOH$, $COOCH_3$ (Benzolring) und $COOCH_3$, $COOH$, $COOCH_3$ (Pyridinring, N)

ihren Ausdruck.

Mit dieser Auffassung der Struktur des Carbocinchomeronsäuredialkylesters ist dessen Verhalten gegenüber Eisensulfatlösung in bestem Einklang. Eisensulfatlösung bildet bekanntlich nach Skraup ein vorzügliches Reagens auf α-ständige Carboxylgruppen; eine frisch bereitete Lösung der Substanz gibt mit dem Reagens eine nur unbedeutende Färbung, sie tritt jedoch deutlicher hervor, wenn die Estersäure durch längeres Erwärmen mit Wasser verseift wird. Diese auch von

[1] Annalen, *290*, 217 (1895).
[2] Berl. Ber., *29*, 1397 (1896).

Rint gemachte Beobachtung ist von ihm in ihrer Tragweite für die Deutung der Struktur des Esters gänzlich unbeachtet geblieben; andrerseits glaubt er jedoch, in der Bildung von Äthylapophyllensäure bei der Einwirkung von Jodäthyl auf α-Pyridintricarbonsäurediäthylester im Rohre bei 110° eine Stütze für die von ihm aufgestellte Strukturformel zu finden.

Neutralester aus Dimethylester. 1 *g* Carbocinchomeronsäure-α-γ-Dimethylester wurde durch 2 Stunden mit siedender alkoholischer Salzsäure esterifiziert; aus dem Reaktionsprodukt konnten geringe, aber doch wägbare Mengen Neutralester isoliert werden.

Das Entstehen von Neutralester aus Dimethylester ist von besonderem Interesse.

Bekanntlich erklärt V. Meyer[1] die Bildung von Neutralester bei der Esterifizierung von Hemimellithsäure in siedendem Alkohol durch intermediäre Anhydridbildung. Eine solche Anhydridbildung erscheint bei dem Carbocinchomeronsäure-α-γ-Dimethylester ausgeschlossen und doch läßt sich derselbe weiter verestern.

Den analogen Fall beobachtete Kahn[2] bei der 3-Nitrophtal-β-Methylestersäure

$$C_6H_3(COOCH_3)(COOH)(NO_2),$$

welche unter gleichen Bedingungen bis zu 3% in Neutralester übergeht.

Nachdem die Annahme intermediärer Zwischenreaktionen zur Deutung der niedergelegten Tatsachen unzureichend erscheint, müssen dieselben auf rein stereochemischem Wege erklärt werden. Nach V. Meyer ist die Hinderungskraft eines Radikals von der Größe, nicht aber von der chemischen Natur desselben abhängig; mit zunehmender Größe des Radikals nimmt der Widerstand zu, den dieses dem Eintritt einer

[1] L. c.
[2] L. c.

Reaktion entgegensetzt. Wenn andrerseits der Eingriff stark genug ist oder genügend lange anhält, um einen entgegenstehenden Widerstand zu beseitigen, wird eine Umsetzung auch dann eintreten können, wenn sterische Hinderung durch ein großes Radikal wie in den beiden angeführten Fällen vorliegt.

α-Pyridintricarbonsäuremethylbetaïn. Bei dem Versuche Roser's,[1] das Betaïn der α-Pyridintricarbonsäure durch Einwirkung von Jodalkyl und Alkohol auf die freie Säure bei einer Temperatur von 100° darzustellen, entstand unter Abspaltung von Kohlensäure Apophyllensäure. Zu dem gleichen Resultate gelangte Rint,[2] der von dem Dialkylester der Säure ausging. Ich habe die von H. Meyer[3] zur Darstellung von Betaïnen empfohlene Methode, welche es gestattet, bei mäßig erhöhter Temperatur zu arbeiten, angewendet und erhielt glatt das gewünschte Betaïn.

5 *g* α-Pyridintricarbonsäure wurden mit einem Überschuß von Sodalösung und Jodmethyl 30 Stunden lang unter Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt; dabei stieg die Temperatur nur ein geringes über den Siedepunkt von Jodmethyl. Nach Zusatz von Schwefelsäure zu der vom überschüssigen Jodmethyl befreiten Lösung schieden sich nach einiger Zeit reichliche Mengen des gesuchten Betaïns in Form farbloser kleiner Prismen ab; diese bräunen sich beim Erhitzen auf 180° und schmelzen unter Zersetzung bei 220°.

Zur Wertbestimmung durch Titration konnte die Substanz nicht umkristallisiert werden, da sie in heißer wässeriger Lösung unter Kohlensäureverlust rasch in Apophyllensäure übergeht.

0·1016 *g* Substanz verbrauchten zur Neutralisation 8·6 cm^3 $^1/_{10}$ normale Lauge. Berechnet: 9·03 cm^3 $^1/_{10}$ normale Lauge.

Mit Rücksicht auf die seinerzeit von mir für Chinolinsäurebetaïn[4] und Apophyllensäure[5] aufgestellten Strukturformeln

[1] Annalen, *234*, 118 (1886).

[2] L. c.

[3] Monatshefte für Chemie, *24*, 199 (1903).

[4] Monatshefte für Chemie, *22*, 361 (1901).

[5] Ebenda, *24*, 519 (1903).

```
                                    COOH
   /\                               /\
  |  |—CO                          |  |—CO
  |  | CO|—OH                      |  |   |
   \/    |                          \/    |
CH3N——O                          CH3N——O
```

dürfte wohl der Schluß gerechtfertigt erscheinen, daß bei dem Betaïn der Carbocinchomeronsäure ebenfalls die β-ständige Carboxylgruppe die Stickstoffbindung eingeht;

```
      COOH
   /\
  |  |—CO
  |  | CO|—OH
   \/    |
CH3N——O
```

für diese Auffassung spricht ferner der Umstand, daß das Betaïn leicht unter Kohlensäureverlust in Apophyllensäure überzugehen vermag.

Hinsichtlich der leichten Abspaltbarkeit von Kohlensäure beim Kochen der wässerigen Lösung des Betaïns liegen ähnliche Beobachtungen vor.

So geht Chinolinsäurebetaïn,[1] in siedendem Alkohol suspendiert, in Trigonellin über. Auch der von G. Goldschmiedt und Hönigschmid[2] beobachtete Zerfall von Papaverinsäuremethylbetaïn in Veratrumsäure und Apophyllensäure beim Kochen mit verdünnter Kalilauge gehört in dasselbe Gebiet.

---

1 Kirpal, Monatshefte für Chemie, *22*, 368 (1901).

2 Ebenda, *24*, 681 (1903).

Über die Kondensation von Formisobutyraldol mit Acetaldehyd

von

Mag. pharm. **Alois Schachner.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Adolf Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Wenn es auch von vornherein wahrscheinlich ist, daß Aldole sich weiterhin mit Aldehyden kondensieren können, so ist doch nur wenig darüber bekannt, und daher folgte ich gern der Aufforderung des Hofrates Lieben, die Einwirkung von Acetaldehyd auf Formisobutyraldol, das aldolartige Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und Isobutyraldehyd,[1] zu untersuchen.

Man durfte erwarten, daß sich die Reaktion, falls Pottasche als kondensierendes Agens verwendet wird, im Sinne einer der folgenden beiden Gleichungen vollziehen werde:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} CH_2OH \\ CHO \end{matrix} + CH_3.COH = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH \\ | \\ CH_2COH \end{matrix}$$

oder

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} CH_2OH \\ CHO \end{matrix} + CH_3.COH = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} CH_2OH \\ CH \\ \| \\ CHCOH \end{matrix} + H_2O.$$

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 216.

Im zweiten Falle wäre also unter Wasseraustritt ein ungesättigtes Produkt zu erwarten, während im ersten Fall ohne Wasseraustritt eine gesättigte Verbindung entstünde.

Das Formisobutyraldol wurde nach den Angaben Wessely's[1] aus reinem, durch Polymerisation von Aceton befreitem Isobutyraldehyd, der dann noch nach der Entpolymerisation bei 63° rektifiziert wurde, und aus Formaldehydlösung dargestellt.

25 *g* dieses Aldols wurden mit etwas mehr als der berechneten äquimolekularen Menge frisch bereiteten und rektifizierten Acetaldehyds (12 *g* statt 10·8 *g*) und mit 60 *g* einer 50prozentigen wässerigen Pottaschelösung in einen Kolben gebracht, der in einer Kältemischung stand, um bei einer eventuellen Erwärmung einen Verlust des bei 22° siedenden Acetaldehyds zu verhindern. Der fest verkorkte Kolben wurde dann geschüttelt.

Es trat keine unter den vorhandenen Umständen merkbare Temperaturänderung ein, aber es bildete sich in der oberen Schicht eine weiße Emulsion, während die untere Schicht der Pottaschelösung klar blieb.

Vorsichtshalber wurde das Schütteln durch eine Stunde fortgesetzt und hierauf der Kolben in der Kältemischung noch kurze Zeit stehen gelassen. Der früher so starke Acetaldehydgeruch war fast ganz verschwunden.

Nun wurde etwas mehr Äther, als zur Lösung der weißen Emulsion nötig war, hinzugefügt und im Scheidetrichter die wässerige Schicht abgelassen. Die ätherische Schicht wurde zur völligen Entfernung anhaftender Pottasche mit Wasser gewaschen und dann im Wasserbad erhitzt, bis der größte Teil des Äthers verdampft war. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nun schieden sich nach ungefähr 2 Stunden allmählich feste Teilchen aus der Flüssigkeit aus, bis nach und nach alles zu einer weißen kristallinischen Masse geworden war, die nur sehr schwach nach Acetaldehyd roch und etwas bitter schmeckte. Ihr Gewicht betrug 32 *g*.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 216.

Zur Orientierung wurde eine Elementaranalyse vorgenommen, die folgendes Resultat ergab:

0·1945 *g* Substanz lieferten 0·4163 *g* CO_2 und 0·1712 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für		
		$C_5H_{10}O_2$	$C_7H_{14}O_3$	$C_7H_{12}O_2$
C........	58·38	58·77	57·48	65·56
H........	9·87	9·89	9·68	9·47

Dieses Resultat zeigte, daß hier nicht ganz reines Formisobutyraldol vorlag.

Um davon ein eventuell entstandenes Kondensationsprodukt zu trennen, wurde mit einem Teile der Masse (5 *g*) eine Vakuumdestillation versucht, die aber nicht das erhoffte Resultat gab, da zwar das unveränderte Formisobutyraldol bei 18 *mm* Druck und 70° überging, dann aber eine Verschlechterung des Vakuums auf 23 *mm* eintrat, jedenfalls infolge einer Zersetzung des Kondensationsproduktes, worauf weiter Substanz überging und sich zum Schluß wieder das alte Vakuum einstellte.

Da diese später übergegangene Substanz sich ebenfalls als Formisobutyraldol erwies, ist anzunehmen, daß sich das Kondensationsprodukt in seine beiden Komponenten spaltete und der Acetaldehyddampf die Verschlechterung des Vakuums bewirkte.

Es wurde nun behufs Trennung eines etwaigen Kondensationsproduktes vom Formisobutyraldol die fraktionierte Kristallisation in Anwendung zu bringen versucht.

Zu diesem Zwecke wurde der restliche Teil (27 *g*) des erhaltenen Rohproduktes in der zehnfachen Menge warmen Wassers gelöst und nach ungefähr 48stündigem Stehen von den ausgeschiedenen nadelförmigen Kriställchen abfiltriert. Das Filtrat wurde zur weiteren Kristallisation stehen gelassen, während die erhaltenen Kriställchen nach dem Absaugen getrocknet und gewogen wurden. Ihr Gewicht betrug 8 *g*. Die Elementaranalyse ergab:

0·2100 *g* Substanz lieferten 0·4505 *g* CO_2 und 0·1882 *g* H_2O

Auf 100 Teile:

	Gefunden	Berechnet für		
		$C_5H_{10}O_2$	$C_7H_{14}O_3$	$C_7H_{12}O_2$
C........	58·50	58·77	57·48	65·56
H........	10·05	9·89	9·68	9·47

Die untersuchte Substanz bestand daher ganz oder fast ganz aus Formisobutyraldol.

Das erwähnte Filtrat schied nach abermaligem 48stündigen Stehen weiter Kriställchen aus, die nach Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum 11 *g* wogen. Sie wurden analysiert:

I. 0·2261 *g* Substanz gaben 0·4816 *g* CO_2 und 0·196[illegible] *g* H_2O.

II. 0·2148 *g* Substanz gaben 0·4571 *g* CO_2 und 0·1847 *g* H_2O.

Auf 100 Teile:

	Gefunden		Berechnet für		
	I.	II.	$C_5H_{10}O_2$	$C_7H_{14}O_3$	$C_7H_{12}O_2$
C...........	58·09	58·04	58·77	57·48	65·56
H...........	9·76	9·64	9·89	9·68	9·47

Es lag also wahrscheinlich ein Gemisch von Formisobutyraldol und einem Kondensationsprodukt $C_7H_{14}O_3$ vor.

Das Filtrat der analysierten Kriställchen schied erst nach wochenlangem Stehen eine größere Menge Kriställchen aus, die nach Abfiltrieren und Absaugen des Wassers und Trocknen auf dem Tonteller im Vakuum über konzentrierter H_2SO_4 gegen 6 *g* wogen. Sie gaben bei der Silberreaktion einen schönen Silberspiegel, lösten sich leichter in Wasser als Formisobutyraldol, waren auch leichter in Benzol löslich als dieses, auch leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln. Aus Benzol oder Chloroform umkristallisiert und in Wasser gelöst, schied sich der Körper nach längerem Stehen in schönen, zu Büscheln aggregierten, nadelförmigen, weißen Kriställchen aus. Diese so gereinigten

Kriställchen wurden einer Schmelzpunktbestimmung unterworfen, bei der ein Schmelzpunkt von 84° festgestellt wurde.

Der Körper hatte fast gar keinen Geschmack, nur später machte sich ein etwas herber Nachgeschmack geltend. Brom addierte er nicht, was also gegen ein Vorhandensein einer ungesättigten Verbindung sprach.

Die Elementaranalyse ergab hier folgende Zahlen:

I. 0·2967 *g* Substanz lieferten 0·6274 *g* CO_2 und 0·2562 *g* H_2O.

II. 0·1007 *g* Substanz lieferten 0·2131 *g* CO_2 und 0·0870 *g* H_2O.

III. 0·1052 *g* Substanz gaben 0·2215 *g* CO_2 und 0·0898 *g* H_2O.

IV. 0·2118 *g* Substanz gaben 0·4470 *g* CO_2 und 0·1824 *g* H_2O.

Auf 100 Teile gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C.........	57·67	57·72	57·43	57·56
H.........	9·68	9·68	9·57	9·65

Es ergaben also bei einer Höchstdifferenz der Versuchszahlen von 0·29% C und 0·11% H untereinander die Versuche in Prozenten:

	Gefunden (Durchschnitt)	Berechnet für		
		$C_5H_{10}O_2$	$C_7H_{14}O_3$	$C_7H_{12}O_2$
C........	57·60	58·77	57·48	65·56
H........	9·65	9·89	9·68	9·47

Der analysierte Körper entspricht daher der erwarteten Formel $C_7H_{14}O_3$.

Nachdem nun festgestellt war, daß sich bei der Kondensation ein Körper von der Zusammensetzung $C_7H_{14}O_3$ gebildet hatte, wurde das Molekulargewicht dieses Körpers bestimmt. Diese Molekulargewichtsbestimmungen wurden sowohl nach der ebullioskopischen als auch nach der kryoskopischen Methode ausgeführt, wobei als Lösungsmitteln Benzol, Chloroform und Wasser dienten.

Anbei die Resultate:

1. Siedepunkterhöhungsmethode.

A. Lösungsmittel Benzol. $k = 26 \cdot 1$, Siedepunkt $= 79°$.

I. In 20·4755 *g* Benzol gaben:
a) 0·0939 *g* Substanz eine Erhöhung von 0·050°,
b) 0·2026 *g* Substanz eine Erhöhung von 0·107°,
entsprechend einem Molekulargewichte von 239·4 beziehungsweise 241·4.

II. In 21·3383 *g* Benzol gaben:
a) 0·0637 *g* Substanz eine Erhöhung von 0·030°,
b) 0·1092 *g* Substanz eine Erhöhung von 0·056°,
entsprechend einem Molekulargewichte von 259·7 beziehungsweise 238·5.

III. In 15·8136 *g* Benzol gaben:
a) 0·0758 *g* Substanz eine Erhöhung von 0·046°,
b) 0·2268 *g* Substanz eine Erhöhung von 0·149°,
entsprechend einem Molekulargewichte von 271·9 beziehungsweise 251·2.

Diese Versuche machten es zwar sehr wahrscheinlich, daß ein Körper $(C_7H_{14}O_3)_2$ vorliege, aber um sicher zu gehen, bestimmte ich das Molekulargewicht noch mit Chloroform als Lösungsmittel nach der ebullioskopischen Methode.

B. Lösungsmittel Chloroform. $k = 35 \cdot 9$, Siedepunkt $= 61°$.
In 43·8977 *g* Chloroform gelöst gaben:
a) 0·1480 *g* Substanz eine Erhöhung von 0·073°,
b) 0·3056 *g* Substanz eine Erhöhung von 0·153°,
c) 0·4054 *g* Substanz eine Erhöhung von 0·197°,
entsprechend einem Molekulargewichte von 165·8 beziehungsweise 163·3 und 168·3.

Zu bemerken ist hier, daß das verwendete Chloroform vorher rektifiziert und in der Weise gereinigt wurde, daß es nach kurzem Schütteln mit Natronlauge, von der es dann im Scheidetrichter getrennt wurde, und darauffolgendem Schütteln mit Wasser und Trennung von diesem im Scheidetrichter mit

Chlorcalcium versetzt und einen Tag lang stehen gelassen wurde, worauf das so gereinigte Chloroform abdestilliert wurde.

Wenn auch die mit Chloroform als Lösungsmittel erhaltenen Werte für $C_7H_{14}O_3$ sprachen, so standen sie doch im Widerspruch mit den Bestimmungen in Benzol und daher mußten noch Molekulargewichtsbestimmungen gemacht werden, die jetzt nach der Gefrierpunkterniedrigungsmethode vorgenommen wurden.

2. Gefrierpunkterniedrigungsmethode.

A. Lösungsmittel Wasser. $k = 18 \cdot 5$.

In 13·4832 *g* Wasser gelöst gaben:

a) 0·0755 *g* Substanz eine Erniedrigung von 0·079°,

b) 0·1972 *g* Substanz eine Erniedrigung von 0·189°,

entsprechend einem Molekulargewichte von 131·1 beziehungsweise 143·2.

B. Lösungsmittel Benzol. $k = 50$, Schmelzpunkt $= 5 \cdot 4°$.

In 15·0255 *g* Benzol gelöst gaben:

a) 0·0689 *g* Substanz eine Erniedrigung von 0·080°,

b) 0·1642 *g* Substanz eine Erniedrigung von 0·175°,

entsprechend einem Molekulargewichte von 286·6 beziehungsweise 312·3.

Durch diese Ergebnisse war einerseits das Resultat der Elementaranalyse bestätigt, wonach ein Körper $C_7H_{14}O_3$ vorlag, andrerseits auch in Bezug auf die Molekulargröße Aufschluß gegeben, denn während die Resultate bei Benzol als Lösungsmittel auf das doppelte Molekulargewicht mit Sicherheit schließen lassen, sind die Werte bei Wasser und Chloroform einerseits durch die bekannte stark aufspaltende Kraft des Wassers zu erklären,[1] andrerseits bei Chloroform durch weitgehende Dissoziation infolge Erhitzens, da hier lange erhitzt werden mußte, bis konstante Siedepunkte erhalten werden konnten.

Es hatte sich also bei der Kondensation von Formisobutyraldol mit Acetaldehyd unter Beihilfe von Pottaschelösung

---

[1] Heinrich Biltz, Praxis der Molekulargewichtsbestimmung.

ein Körper von der Zusammensetzung $C_7H_{14}O_3$ und den oben beschriebenen Eigenschaften gebildet, dem im festen Zustande[1] die bimolekulare Formel $(C_7H_{14}O_3)_2$ zuzuschreiben ist.

Was die Strukturformel dieses Körpers betrifft, ist folgende als wahrscheinlich anzunehmen:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!>\!C\!<\!\! \begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ \;\vdots \\ CH_2COH \end{array}$$

Am Schlusse meiner Ausführung angelangt, bitte ich noch meinen verehrten Lehrer Hofrat Adolf Lieben, meinen ergebensten Dank entgegenzunehmen für die freundliche Unterstützung, die er meiner Arbeit durch seine Ratschläge angedeihen ließ, und für das Interesse, das er ihr entgegenbrachte.

Auch danke ich hier dem Herrn Privatdozenten Dr. C Pomeranz für seine freundliche Unterstützung.

[1] Dieses Ergebnis stimmt auch zur Arbeit von Dr. Leopold Kohn »Über die Molekulargröße der Aldole«, Monatshefte für Chemie, Bd. 21, p. 80 ff.

Kondensation des Normalbutyraldehydes durch verdünnte Schwefelsäure

von

Adolf Gorhan.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Dr. F. Bauer[1] und Kadiera[2] erhielten bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das aus Acetaldol durch Reduktion erhaltene Butan-1,3-diol nur geringe Mengen von Normalbutyraldehyd und Methyläthylketon, dafür aber einen Körper $C_8H_{14}O$ und einen Körper $C_{12}H_{20}O$ (Bauer). Daraus entstand die Vermutung, daß diese Kondensationsprodukte aus Normalbutyraldehyd eventuell aus Methyläthylketon durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure entstanden sind. Herr Prof. Lieben hat mich aufgefordert, um diese Vermutung zu prüfen, die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Normalbutyraldehyd zu untersuchen.

Es wurde nun eine Reihe von Versuchen unternommen über die Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration und Menge auf Normalbutyraldehyd, bei verschiedenen Temperaturen, teils im geschlossenen Glasrohre, teils im Rückflußkühler. Der Normalbutyraldehyd wurde von der Firma Kahlbaum, Berlin, bezogen und war nach dem Verfahren von Lieben-Rossi durch trockene Destillation von butter- und ameisensaurem Kalk hergestellt worden. Die Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure betrug zwischen 8 und 30 Stunden,

---

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 1.

[2] Ebenda, *25*, 332.

die Konzentration der Schwefelsäure zwischen 10 und 40%, die Temperatur von 100 bis 200°. Bei allen diesen Versuchen zeigte sich zum Schluß eine geringe Gelbfärbung des Aldehydes, eine geringe Zunahme des Volumens der Schwefelsäure und entsprechende Abnahme desjenigen des Aldehydes.

Die nähere Untersuchung der oberen Flüssigkeitsschichte zeigte, daß in allen Fällen 70 bis 85% des Normalbutyraldehydes unverändert geblieben waren. Außer Normalbutyraldehyd enthielt das Gemisch eine höher siedende Flüssigkeit, welche sich zum Teil mit Wasser überdestillieren ließ und aus einer festen braunschwarzen Substanz von harzartigem Geruche, die sich schon bei einer Temperatur von 90° zu zersetzen begann, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Äther löslich war und daher nur durch eine Destillation im Vakuum von den übrigen Bestandteilen des Gemisches getrennt werden konnte.

Erhöhung der Temperatur sowie der Konzentration der Schwefelsäure und der Dauer der Einwirkung derselben bewirkten eine Vermehrung des Gehaltes an höher molekularen Stoffen, doch zeigte es sich, daß von einer bestimmten Grenze an fast ausschließlich nur mehr der Gehalt an jenem harzartigen Produkte vermehrt wurde, weshalb schließlich bei weiteren Versuchen folgendes Verfahren eingehalten wurde:

Ein gleich großes Volumen von Normalbutyraldehyd und 16prozentiger Schwefelsäure wurde 20 Stunden auf eine Temperatur von 120° erhitzt. Darauf wurde die spezifisch leichtere Flüssigkeitsschichte von der Schwefelsäure getrennt, mit destilliertem Wasser unter Zusatz von Baryumcarbonat mehrmals gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und der Normalbutyraldehyd im CO_2-Strom bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Der Rückstand (nach Abdestillieren des Butyraldehydes) betrug etwa 30% des verwendeten Aldehydes und war bräunlich gefärbt. Er wurde unter CO_2-Atmosphäre unter einem Drucke von 18 *mm* abdestilliert, wodurch eine fast farblose Fraktion (65 bis 67°) und weiterhin eine gelbliche, etwas dickflüssige Fraktion erhalten wurde, die bei neuerlicher Destillation unter 12 *mm* Druck bei 160 bis 165° überging. Bei der ersten Destillation verblieb ein beträchtlicher harzartiger

Rückstand, während bei der zweiten Destillation, der die höhere Fraktion unterworfen wurde, kein erheblicher Rückstand verblieb.

Fraktion (65 bis 67°) sub 18 *mm*.

Die bei einer Temperatur von 65 bis 67° und bei einem Drucke von 18 *mm* überdestillierte Flüssigkeit ist fast farblos, dünnflüssig und hat einen nicht unangenehmen Geruch. Dieser Körper destilliert mit Wasser über und kann auch bei normalem Drucke bei einer Temperatur von 173 bis 174° (Barometerstand 750 *mm*) unzersetzt überdestilliert werden. Die ersten Verbrennungen dieses Körpers ergaben einen Kohlenstoffgehalt, welcher für den Körper $C_8H_{14}O$, der vermutet wurde, bedeutend zu gering war. Nachdem er nochmals mit $BaCO_3$ behandelt, um geringe Mengen Säure zu neutralisieren, getrocknet und destilliert worden war, ergab er folgenden Kohlenstoffgehalt:

I. 0·1422 *g* Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·3926 *g* CO_2 und 0·1415 *g* H_2O.
II. 0·2084 *g* Substanz ergaben 0·5772 *g* CO_2 und 0·2069 *g* H_2O.
III. 0·1776 *g* Substanz ergaben 0·4410 *g* CO_2 und 0·1767 *g* H_2O.

Daraus ergibt sich in 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_8H_{14}O$
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	75·31	75·54	75·40	76·11
Wasserstoff	11·16	11·13	11·13	11·21

Ammoniakalisches Silbernitrat wurde durch Fraktion (65 bis 67°) unter Bildung eines Silberspiegels reduziert und mit Phenylhydrazin entstand ein kristallinischer Niederschlag. Durch die Bromadditionsreaktion erwies sich der Körper als ein ungesättigter. Verwendet wurde bei der quantitativen Bestimmung eine Bromlösung in Chloroform (0·1734 *g* Brom pro 1 cm^3) und hiebei folgende Resultate gefunden:

	I.	II.	III.
Substanz	0·3572 *g*	0·2284 *g*	0·4188 *g*
Bromlösung zugesetzt	2·7 cm^3	1·8 cm^3	3·05 cm^3
Ergibt eine Brommenge von	0·46818 *g*	0·31212 *g*	0·52887 *g*
Auf 126·14 Gewichtsteile, d. i. Molekulargewicht enfallen:			
Brom	165	172	159
Br_2	159·92	159·92	159·92

Obwohl durch diese Versuche die Molekularformel $C_8H_{14}O$ für den Stoff bereits wahrscheinlich geworden war, insbesondere dadurch, daß der Siedepunkt desselben 173 bis 174° betrug (Barometerstand 750 *mm*), während Raupenstrauch[1] für den von ihm durch Kondensation von Normalbutyraldehyd mit essigsaurem Natron oder verdünnter Natronlauge dargestellten, ungesättigten Aldehyd den korrigierten Siedepunkt 172·4 bis 173·4° bei einem Barometerstand 741·4 *mm* fand, wurde noch eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunkterniedrigungsmethode mit dem Apparate nach Beckmann vorgenommen. Als Lösungsmittel wurde Benzol benützt. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.	Molekulargewicht von $C_8H_{14}O$
Lösungsmittel	14·41 *g*	14·41 *g*	14·41 *g*	
Substanz	0·0651 *g*	0·1011 *g*	0·2084 *g*	
Erniedrigung	0·19°	0·27°	0·55°	
Das nach der Formel $M = \frac{100\,K.S}{E.L}$ berechnete Molekulargewicht	118	129	131	126·14

Fraktion (160 bis 165°) sub 12 *mm* Druck.

Die zweite Fraktion war etwas dickflüssig, besaß einen angenehmen, fast esterartigen Geruch, reduzierte ammoniakalisches Silberoxyd unter Bildung eines Silberspiegels und gab mit Phenylhydrazin einen kristallinischen Niederschlag.

[1] Siehe Monatshefte für Chemie, *8*, 108.

I. 0·1235 *g* Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·3263 *g* CO_2 und 0·1224 *g* H_2O.
II. 0·1024 *g* Substanz ergaben 0·2709 *g* CO_2 und 0·1015 *g* H_2O.
III. 0·1424 *g* Substanz ergaben 0·3778 *g* CO_2 und 0·1429 *g* H_2O.

Daraus ergibt sich in 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{22}O_2$
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	72·07	72·16	72·37	72·64
Wasserstoff	11·11	11·12	11·25	11·21

Auch bei den Verbrennungen dieses Körpers ergaben sich im Anfang etwas zu niedere Kohlenstoffgehalte und erst nach neuerlichem Neutralisieren, Trocknen und Destillieren wurden die angegebenen Werte gefunden. Auch dieser Stoff addierte Brom. Die Reduktion wurde in derselben Weise durchgeführt wie bei der ersten Fraktion, nur wurde die Untersuchung bei diesem Körper dadurch erschwert, daß er beim Zusatz von Brom häufig zu verharzen begann, was sich aus einer Braunfärbung und Geruchsveränderung kund tat. Die Bromadditionen mußten daher bei sehr niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, wodurch die Einwirkung des Broms und die entsprechende Entfärbung des in Chloroform gelösten Körpers sehr verlangsamt wurde. Die Resultate stimmen daher nicht sehr genau überein, aber es geht aus denselben doch hervor, daß einem Molekulargewicht von $C_{12}H_{22}O_2$ eine Bromaddition von 2 Atomen Brom entspricht. Titer 0·1734.

	I.	II.	III.
Substanz	0·3564 *g*	0·2895 *g*	0·2018 *g*
Bromlösung zugesetzt	1·77 cm^3	1·22 cm^3	0·96 cm^3
Ergibt eine Brommenge von	0·30691 *g*	0·2115 *g*	0·16789 *g*
Auf 198·22 Gewichtsteile, d. i. Molekulargewicht entfallen:			
Brom	167	144	165
Br_2	159·92	159·92	159·92

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde durch die Feststellung der Gefrierpunktserniedrigung von Benzol ausgeführt. Die Resultate stimmen mit einer mit Rücksicht auf das hohe Molekulargewicht hinreichenden Genauigkeit auf den Körper $C_{12}H_{22}O_2$.

	I.	II.	III.	
Lösungsmittel	15·32 *g*	15·32 *g*	15·32 *g*	
Substanz	0·0763 *g*	0·1539 *g*	0·2014 *g*	
Erniedrigung	0·14°	0·25°	0·31°	
Das nach der Formel $M = \frac{100\,K.S}{E.L}$ berechnete Molekulargewicht	177	200	212	Molekulargewicht von $C_{12}H_{22}O_2$ 198·22

Fraktion (160 bis 165°) sub 12 *mm* Druck stellt sich daher höchstwahrscheinlich als ein ungesättigtes Aldol dar.

Anschließend an die Versuche über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Normalbutyraldehyd wurde auch ein Versuch unternommen über die Einwirkung der Salzsäure auf diesen Körper und hiebei gefunden, daß rauchende Salzsäure auf den Normalbutyraldehyd gleichfalls kondensierend einwirke. Es wurde in mehreren Proben Normalbutyraldehyd und ein gleiches Volumen rauchender Salzsäure 4 Stunden auf eine Temperatur von 90° im geschlossenen Rohr erhitzt. Hierauf wurde die obere Schichte von der Salzsäure getrennt, mit destilliertem Wasser unter Zusatz von Baryumcarbonat mehrmals gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet, der unveränderte Aldehyd abdestilliert und dann die zurückgebliebene Flüssigkeit einer Vakuumdestillation unterzogen. Dabei ging bei einer Temperatur von 65 bis 66° und einem Drucke von 14 *mm* eine Flüssigkeit über. Dieselbe war dünnflüssig und stimmte in ihrem Geruche mit dem bei der Kondensation mit Schwefelsäure entstandenen Aldehyd $C_8H_{14}O$ überein. Beim Weitererhitzen ging unter Zersetzung ein zweiter Körper über, der bei einer neuerlichen Destillation im Vakuum bei einer Temperatur von 160 bis 162° und einem Drucke von 14 *mm* überging.

Der bei einer Temperatur von 65 bis 66° und einem Drucke von 14 *mm* übergegangene Körper besitzt bei einem Drucke von 765 *mm* den Siedepunkt 174°. Bei der Kondensation des Normalbutyraldehydes mit Salzsäure war die Ausbeute in doppelter Beziehung eine bessere als bei der mit Schwefelsäure, indem erstens mehr des Normalbutyraldehydes kondensierte und zweitens eine geringere Verharzung eintrat.

Fraktion (65 bis 66°) sub 14 *mm* Druck.

I. 0·2172 *g* Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·6029 *g* CO_2 und 0·2168 *g* H_2O.

II. 0·1545 *g* Substanz ergaben 0·4282 *g* CO_2 und 0·1561 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{14}O$
	I.	II.	
Kohlenstoff	75·70	75·58	76·11
Wasserstoff	11·18	11·32	11·21

Die Bromadditionen ergaben: Titer 0·1734.

	I.	II.
Substanz	0·1844 *g*	0·4001 *g*
Bromlösung zugesetzt	1·37 cm^3	3·005 cm^3
Ergibt eine Brommenge von	0·23772 *g*	0·52110 *g*
Auf 126·14 Gewichtsteile, d. i. Molekulargewicht entfallen:		
Brom	162·62	164·29
Br_2	159·92	159·92

Fraktion (160 bis 162°) sub 14 *mm*.

I. 0·2511 *g* Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·6658 *g* CO_2 und 0·2494 *g* H_2O.

II. 0·2001 *g* Substanz ergaben 0·5302 *g* CO_2 und 0·2002 *g* H_2O.

Daraus ergibt sich in 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{22}O_2$
	I.	II.	
Kohlenstoff	72·32	72·27	72·64
Wasserstoff	11·13	11·20	11·21

Bromaddition.

	I.	II.
Substanz	0·3955 *g*	0·3165 *g*
Bromlösung zugesetzt	2·04 cm^3	1·6 cm^3
Ergibt eine Brommenge von	0·35516 *g*	0·2783 *g*
Auf 198·22 Gewichtsteile (Molekulargewicht) entfallen:		
Brom	178·01	174·31
Br_2	159·92	159·92

Endlich wurde noch ein dritter Versuch unternommen und vollständig reines Normalbutyraldehyd ohne jeden Säurezusatz 8 Stunden am Rückflußkühler bei einer Wasserbadtemperatur von 85 bis 90° erhitzt, wobei fortwährend von oben Kohlensäure in das Kühlrohr geleitet wurde. Bei einer darauffolgenden Destillation ging der größte Teil des Aldehydes bei dem Siedepunkt des Normalbutyraldehydes (78°) über, während 17% des anfangs verwendeten Aldehydes zurückblieben. Das unverändert gebliebene Normalbutyraldehyd wurde nun von neuem 8 Stunden erhitzt, um eine größere Menge höher molekularer Substanzen zu erhalten, da es den Anschein hatte, daß ein einmaliges, langdauerndes Erhitzen das Entstehen des harzartigen Körpers begünstige.

Die Kondensationsprodukte wurden hierauf mit Calciumchlorid getrocknet und einer fraktionierten Destillation unterzogen. Der Verlauf derselben führte zu denselben Resultaten, wie bei den beiden vorher beschriebenen Kondensationen: erste Fraktion 67° bei einem Drucke von 13 *mm* oder 174° bei einem Barometerstand von 774 *mm*. Die höhere Fraktion, nochmals destilliert, ging bei 160 bis 164° unter einem Drucke von 12 *mm* über. Die beiden Körper erwiesen sich außerdem als

Aldehyde durch die Reaktionen mit ammoniakalischer Silberlösung und mit Phenylhydrazin.

Fraktion (67°) 13 *mm*.

I. 0·1664 *g* Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·4623 *g* CO_2 und 0·1666 *g* H_2O.

II. 0·2155 *g* Substanz ergaben 0·5965 *g* CO_2 und 0·2134 *g* H_2O.

Daraus ergibt sich in 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{14}O$
	I.	II.	
Kohlenstoff	75·78	75·49	76·11
Wasserstoff	11·15	11·10	11·21

Bromaddition.

	I.	II.
Substanz	0·3432 *g*	0·4472 *g*
Bromlösung zugesetzt	2·6 *cm*³	3·4 *cm*³
Ergibt eine Brommenge von	0·45448 *g*	0·5921 *g*
Auf 126·14 Gewichtsteile entfallen:		
Brom	167·04	166·71
Br_2	159·92	159·92

Fraktion (160 bis 162°) sub 12 *mm*.

I. 0·1924 *g* Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·5114 *g* CO_2 und 0·1913 *g* H_2O.

II. 0·2266 *g* Substanz ergaben 0·6005 *g* CO_2 und 0·2270 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{22}O_2$
	I.	II.	
Kohlenstoff	72·50	72·28	72·64
Wasserstoff	11·15	11·23	11·21

Bromaddition.

	I.	II.
Substanz	0·2783 *g*	0·2911 *g*
Bromlösung zugesetzt	1·36 cm^3	1·44 cm^3
Ergibt eine Brommenge von	0·23742 *g*	0·25046 *g*
Auf 198·22 Gewichtsteile entfallen:		
Brom	169·11	170·55
Br_2	159·92	159·92

Vorstehende Arbeit hat zu dem Resultate geführt, daß Normalbutyraldehyd durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit rauchender Salzsäure oder auch durch bloßes anhaltendes Kochen Kondensation erleidet, wobei der ungesättigte Aldehyd $C_8H_{14}O$ und ein gleichfalls ungesättigter Aldehyd $C_{12}H_{22}O_2$, der aus der aldolartigen Kondensation von $C_8H_{14}O$ mit Butyraldehyd hervorgehen mag, erhalten werden. Der Körper $C_8H_{14}O$ ist identisch mit dem von Raupenstrauch durch Einwirkung von Natriumacetatlösung oder von verdünnter Natronlauge auf Normalbutyraldehyd erhaltenen Kondensationsprodukt sowie mit dem ungesättigten Aldehyd $C_8H_{14}O$, den kürzlich F. Bauer und V. Kadiera durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Butan-1,3-diol gewonnen haben. Damit ist auch die Erklärung dafür gegeben, warum bei der oben ausgeführten Reaktion, bei der die Bildung von Normalbutyraldehyd und von Methyläthylketon nach Lieben zu erwarten war, nur wenig Normalbutyraldehyd und an seiner Stelle das Kondensationsprodukt $C_8H_{14}O$ erhalten wurde.

Zum Schluß erübrigt mir noch die angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer Herrn Hofrat Prof. Dr. Adolf Lieben und Herrn Dr. Cäsar Pomeranz meinen Dank auszusprechen für das rege Interesse, das sie meiner Arbeit jederzeit entgegen brachten.

Die Einwirkung von Wasser auf Hexylenbromid (aus Mannit)

von

Heinrich Klarfeld.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Im Anschluß an die Untersuchungen von Carius,[1] Linnemann,[2] Niederist,[3] Hochstetter[4] über das Verhalten der Halogenverbindungen der Olefine gegen Wasser und speziell im Anschluß an die Arbeit von Hecht[5] über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Hexylenbromid, wobei Hexylenglykol entstehen soll, habe ich auf Wunsch des Herrn Hofrates Lieben die Wirkung von Wasser auf Hexylenbromid untersucht.

Das zu der vorliegenden Untersuchung verwendete Bromid ist von Erlenmeyer und Wanklyn, welche es aus Mannit über Hexyljodid und Hexylen erhalten hatten, zuerst beschrieben worden. Zur Darstellung einer größeren Menge des Ausgangsmaterials bediente ich mich der bequemeren Vorschrift von Hecht.[6] Mannit wurde mittels JH und rotem Phosphor in Hexyljodid umgewandelt und wurde durch Behandlung mit alkoholischem Kali in Hexylen übergeführt,

---

[1] Liebig's Annalen, *131*, 132.

[2] Ebenda, *161*, 58.

[3] Ebenda, *196*, 349.

[4] Monatshefte für Chemie.

[5] Berl. Ber., *11*, 1423.

[6] Liebig's Annalen, *209*, 311.

welches bei 68 bis 70° überging. Das erhaltene Hexylen wurde in einer Kältemischung mit berechneter Menge Brom versetzt; das Bromierungsprodukt wurde mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die Hauptmenge bei 17 *mm* Druck bei 89 bis 95° überging. Nochmals destilliert bei 17 *mm* Druck ging es fast vollständig bei 91° über.

Das so erhaltene Bromid wurde nun mit Wasser auf folgende Weise behandelt. 15 *g* Bromid und 90 *g* Wasser wurden in Einschmelzröhren 6 Stunden lang auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden in den Röhren zwei Flüssigkeitsschichten vorgefunden: die obere, wässerige Schichte war klar und fast farblos, die untere, etwas dunkel gefärbte bestand zum größten Teil aus unangegriffenem Bromid.

Beim zweiten Versuch erhitzte ich das Gemisch 6 Stunden lang auf 180°. Jetzt war das Bromid fast vollständig verschwunden und auf der unteren, klaren, wässerigen Schichte schwamm festes dunkles Harz. Da die Temperatur von 180° offenbar zu hoch war, wiederholte ich den Versuch mit 20 *g* Bromid und 120 *g* Wasser, indem ich das Gemisch 9 Stunden lang auf 160 bis 170° erhitzte. Nach dem Erkalten waren in den Röhren zwei Schichten vorhanden; eine schwerere, klare, wässerige und eine leichtere, dunkelbraun gefärbte, leicht bewegliche, welcher festes Harz in geringer Menge beigemischt war. In den Röhren herrschte kein Druck. Da im vorliegenden Falle die Entstehung von Capronaldehyd nicht ganz ausgeschlossen war, wurde eine Reaktion mittels Silberlösung nach Tollens mit beiden Schichten vorgenommen, jedoch resultatlos.

Der Inhalt der Röhren wurde in einen Kolben entleert und destilliert. Das Öl des Destillates wurde von der wässerigen Schichte getrennt und getrocknet; es wog 5 *g*. Da diese Menge zur weiteren Untersuchung zu klein war, wiederholte ich den Versuch mit 26 *g* Bromid, wobei ich 7 *g* des Öls erhielt.

Die bei der Destillation des Öls erhaltene erste Fraktion ging bei nochmaliger Destillation vollständig bei 68 bis 70° über. Der Körper war frei von Brom und lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

Verbrennung I: 6·0960 *g* Substanz ergaben 0·3008 *g* CO_2 und 0·1246 *g* H_2O.

Verbrennung II: 0·107 *g* Substanz ergaben 0·3349 *g* CO_2 und 1386 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C_6H_{12}
	I.	II.	
C........	85·43	85·52	85·72
H........	14·42	14·38	14·28

Nun wurden 0·730 *g* des Körpers in einer Kältemischung bei —20° bromiert. Verbraucht wurde für diese Menge 1·51 *g* Brom, berechnet für Hexylen 1·39 Br. Das erhaltene Produkt wurde mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und bei 17 *mm* Druck destilliert; das ganze bis auf Spuren Harz ging bei 90 bis 91° über. Bei Atmosphärendruck siedete das Destillat unter geringer Zersetzung bei 192 bis 196°, während Erlenmeyer und Wanklyn für das Hexylenbromid den Siedepunkt 195 bis 197° angeben.

Um zu entscheiden, ob nicht das entsprechende Acetylen, Butylacetylen vom Siedepunkt 68 bis 70° dem Kohlenwasserstoff beigemengt war, habe ich sein Verhalten mit alkoholisch-ammoniakalischer Silberlösung untersucht; es entstand kein Niederschlag von Acetylensilber.

Die Zusammensetzung, der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes und seines Bromides sprechen dafür, daß die erste Fraktion aus Hexylen bestand.

Der höher siedende Teil des durch Einwirkung von Wasser erhaltenen Öls ging nach mehrmaligem Umdestillieren bei 122 bis 128° über.

Da das Produkt nicht bromfrei war und eine Verbindung mit Natriumbisulfit gab, habe ich, um den Körper rein und bromfrei zu erhalten, ihn in Natriumbisulfitverbindung übergeführt. Ich habe zu diesem Behufe die Flüssigkeit mit frisch bereiteter Natriumbisulfitlösung geschüttelt, bis das Gemisch zu einem Kristallbrei erstarrte; nachher filtrierte ich die

Kristalle ab, wusch sie mit Natriumbisulfitlösung, hierauf mit Alkohol und Äther, um die Kristalle vom etwa anhaftenden Bromid zu befreien, trocknete im Vakuum über Schwefelsäure, löste sie in Wasser, wobei sich das Keton zum Teil schon abschied und versetzte die Lösung mit verdünnter Sodalösung, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd verschwunden war. Der ausgeschiedene Körper wurde getrocknet und destilliert; er ging bei 124 bis 128° über. Da er bromfrei war, wurde er der Analyse unterworfen, wobei sich folgende Resultate ergaben:

Verbrennung I: 0·1088 *g* Substanz ergaben 0·2866 *g* CO_2 und 0·1140 *g* H_2O.
Verbrennung II: 0·1296 *g* Substanz ergaben 0·3412 *g* CO_2 und 0·1384 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{12}O$
	I.	II.	
C	71·84	71·80	72
H	11·64	11·86	12

Nun war noch zu entscheiden, ob Methylbutylketon oder Äthylpropylketon oder ein Gemisch von beiden vorlag. Nach den Angaben Popoff's[1] gibt das Äthylpropylketon selbst bei anhaltendem Schütteln mit Natriumbisulfitlösung keine kristallinische Verbindung; erst nach dem Erkalten eines warmen Gemisches erhält man schuppenartige Kristalle, welche abfiltriert und ausgepreßt auch bei gewöhnlicher Temperatur unverändert bleiben, läßt man sie mit der Mutterlauge stehen, so gehen sie wieder in Lösung über. Ich war anfangs der Meinung, daß ich, da aus der Mutterlauge von der Natriumbisulfitverbindung sich beim Neutralisieren mit Soda nichts abschied, mit dem reinen Methylbutylketon zu tun habe, was ich dadurch bestätigt glaubte, daß das Keton, mit Jod und Kalilauge behandelt, reichlich Jodoform bildete. Um nun vollständige

[1] Liebig's Annalen, *161*, 291.

Sicherheit zu erlangen, habe ich die Jodoformreaktion quantitativ ausgeführt, mich der auf die Lieben'sche Reaktion gegründeten Methode von Krämer[1] bedienend. Eine abgewogene Menge des Ketons wurde in einem Eudiometerrohr, das mit einem geschliffenen Stöpsel versehen war, mit wenig reinem Methylalkohol, der keine Jodoformreaktion gab, dann mit einem großen Überschuß von Jod und tropfenweise mit Kalilauge bis zur Entfärbung versetzt.

Nachher wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt und mit soviel Äther tüchtig durchgeschüttelt, daß nach dem Abstehen die Ätherschichte 10 *cm* betrug. Nachher wurden 5 cm^3 von der Ätherschichte in ein gewogenes Glasschälchen abpipettiert und nach dem Verdunsten des Äthers wurde das Jodoform nach dreistündigem Stehen über Schwefelsäure gewogen. Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0·426 *g* Substanz ergaben 0·427 *g* Jodoform.
II. 0·1855 *g* Substanz ergaben 0·1885 *g* Jodoform.

In 100 Teilen:

Methylbutylketon	Äthylpropylketon Berechnet
25·41	74·59
25·91	74·09

Dieses Resultat berechtigt zu dem Schlusse, daß der Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O$ ein Gemisch von Methylbutyl- und Äthylpropylketon ist. Aus vorstehender Arbeit ergibt sich, daß, wie vorauszusehen war, Hexylenglykol keineswegs das einzige Produkt der Einwirkung von Wasser auf das aus Mannit bereitete Hexylenbromid ist. Vielmehr können im Sinne von Lieben's Darlegungen[2] auch Methylbutylketon, Äthylpropylketon aus dieser Reaktion hervorgehen. Ob Glykol oder ob die Ketone Hauptprodukt der Reaktion sind, wird von den Umständen des Versuchs (Menge des zugesetzten

[1] Berl. Ber., *13*, 1000.
[2] Monatshefte für Chemie, 1902, p. 60.

Wassers, Höhe der Temperatur) abhängen, wie dies in Lieben's Abhandlung hervorgehoben ist.

Zum Schlusse erachte ich es als angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Lieben, wie auch Herrn Dr. Pomeranz für die Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zur Konstitution des α-Iso-pseudo- und des β-Isocinchonicins

von

Karl Kaas.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1904.)

Wie ich in meiner letzten Abhandlung[1] zeigte, ist das β-Isocinchonicin trotz seines abweichenden Verhaltens doch wahrscheinlich eine Ketoverbindung. In vorliegender Untersuchung trachtete ich festzustellen, ob diese Eigentümlichkeit, wie ich dies schon in der vorigen Abhandlung mutmaßte, auch für das α-Iso-pseudocinchonicin Geltung hat.

Letzteres entsteht, wie Skraup und Zwerger[2] feststellten, neben einer anderen Base beim Erhitzen des sauren Sulfates des α-Isocinchonicins und wird infolge seiner Löslichkeit in Äther von der oben erwähnten, nebenbei entstehenden Base, die ätherunlöslich ist, leicht getrennt.

Da die Untersuchung des β-Isocinchonicins gezeigt hat, daß nur die Zerlegung der Jodmethylverbindung mit Ammoniak der einzige Versuch ist, der sicheren, wenn auch nur indirekten Schluß darüber gestattet, ob im α-Iso-pseudocinchonicin eine Hydroxyl- oder Ketogruppe anzunehmen ist, wurde nur dieser ausgeführt und die anderen beim β-Isocinchonicin gemachten unterlassen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *25* (1904), 1145 ff.

[2] Ebenda, *22* (1901), 945.

Auch das α-Iso-pseudocinchonicin gibt bei vorsichtiger Behandlung mit Jodmethyl eine Verbindung, aus der Ammoniak eine methylierte Base in Freiheit setzt, die, in das Chlorhydrat übergeführt, gut kristallisiert. In diesem Körper ist die Methylgruppe, wie aus dem Verhalten gegen Jodwasserstoff hervorgeht, auch hier nicht an Sauerstoff sondern an Stickstoff gebunden. Sie ist daher ebenso wie das Cinchonicin eine sekundäre Base und deshalb sicher eine Ketoverbindung.

Doch auch auf andere Art läßt sich dies feststellen. Wie Miller und Rhode[1] fanden, geht das Jodmethylat des Cinchonins, mit Kalilauge gekocht, unter Abspaltung von Jodwasserstoff in eine Base über, welche identisch ist mit jener, die durch Methylierung des Cinchonicins entsteht.

Dasselbe beobachtete ich, wie in der letzten Abhandlung gezeigt wurde, bei dem β-Isocinchonin und nun auch hier beim α-Isocinchonin.

Dessen Jodmethylat gab, mit wässerigem Kali gekocht, eine Base, die in Form des Chlorhydrates identisch ist, mit jener, die durch Methylierung des α-Iso-pseudocinchonicins entsteht.

Letzteres muß also auch deshalb zum α-Isocinchonin in derselben Beziehung stehen, wie das Cinchonicin zum Cinchonin, also ebenfalls eine Ketoverbindung sein wie das Cinchonicin.

Auch durch diese Versuche gewinnt die Auffassung von Skraup, α-Isocinchonin sei trotz seines abweichenden Verhaltens bei Reaktionen, die sonst für Hydroxylverbindungen beweisend sind, ebenso wie Cinchonin eine Hydroxylverbindung und weiter das α-Iso-pseudocinchonicin trotz analoger Anomalien eine Ketoverbindung, eine weitere Stütze.

α-Isocinchonin liefert bei der Sulfatschmelze, wie schon oben erwähnt, zwei Basen, wovon die eine die charakteristischen Ketonreaktionen, die andere diese nicht gibt. Obzwar durch die vorliegende Untersuchung auch für diese Base auf indirektem Wege die Ketonnatur so gut wie sicher gemacht wurde, der Name α-Isocinchonicin also passend wäre, so ist es doch notwendig bei der bisherigen Nomenklatur zu bleiben,

---

[1] Berl. Ber., *27*, 1187 (1894).

damit die aus dem α-Isocinchonin bei der Sulfatschmelze nebeneinander entstehenden zwei Basen unterschieden werden können.

Während Cinchonin leicht zwei Atome Halogen oder ein Molekül Halogenwasserstoff addiert, was neben anderen Gründen Skraup zur Annahme einer Vinylgruppe in diesem Körper geführt hat, ist dies bei α-Iso- sowie β-Isocinchonin nicht der Fall, so daß man in diesen zwei Körpern entweder eine Vinylgruppe überhaupt nicht oder wenn doch, eine solche anzunehmen hat, die durch sterische Verhältnisse gehindert ist, die charakteristischen Additionsreaktionen zu geben.

Im Anschlusse an die vorbeschriebenen Versuche war es deshalb von Interesse, zu sehen, wie sich β-Iso- sowie α-Iso-pseudocinchonicin in dieser Hinsicht verhalten.

Es trat in beiden Fällen Addition ein, doch wurde nicht Halogen, sondern Halogenwasserstoff addiert. Beide Verbindungen wurden in Form des sauren salzsauren Salzes in analysenfähiger Form erhalten. Es ist somit für α-Iso-pseudo- wie für β-Isocinchonicin mit großer Wahrscheinlichkeit die Anwesenheit einer Vinylgruppe anzunehmen.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Einwirkung von Jodmethyl auf α-Iso-pseudocinchonicin.

10 *g* im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Base, die nach dem von Skraup[1] angegebenen Verfahren gewonnen worden war, wurde in möglichst wenig absolutem Methylalkohol gelöst, mit der für den Eintritt einer Methylgruppe berechneten Menge Jodmethyl (6 *g*) vermischt und einen Tag stehen gelassen. Es trat innerhalb dieser Zeit die Ausscheidung eines dunkelgelb gefärbten, teilweise schmierigen Körpers ein. Ich goß die Lösung ab und versetzte mit etwas absolutem Äther, bis eben leichte Trübung eintrat. Doch auch so war der Körper, der nun ausfiel, schmierig und braungelb. Da die so erhaltenen Körper sich auch durch Umkristallisieren aus wässerigem Methylalkohol nicht reinigen ließen, verfuhr ich folgendermaßen:

---

[1] Monatshefte für Chemie *24* (1903), 332.

6 *g* Base wurden in Äther gelöst, dieser mit Ätzkali vollkommen getrocknet und diese Lösung nun mit der berechneten Menge Jodmethyl versetzt. In Kürze trat eine reichliche Abscheidung eines nahezu weißen Körpers ein, dessen Zersetzungspunkt bei 248° lag. Mit wässerigem Methylalkohol umkristallisiert, änderte sich der Zersetzungspunkt nicht. Die ausgeführte Jodbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0·2778 *g* lieferten 0·1480 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2O(CH_3)HJ$	Gefunden
J...........	29·13	28·79

Dieser Körper wurde in der Kälte mit Ammoniak zerlegt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung, mit Wasser bis zum Verschwinden der Jodreaktion mit Wasser gewaschen und verdunstet, hinterließ einen Sirup, der in Alkohol gelöst und ins neutrale Chlorhydrat verwandelt wurde. Diese Lösung, stark eingedunstet, kristallisierte nach mehrstündigem Stehen in warzenförmigen Gebilden, die aus feinen Nädelchen gebildet waren. Der erst gelbliche Körper wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt und völlig weiß erhalten. Die ausgeführte Methoxylbestimmung nach Zeisel verlief resultatlos, dagegen gab die nach Herzig-Mayer ausgeführte Bestimmung des Methyls am Stickstoff nachstehendes Resultat:

0·3569 *g* lieferten 0·2360 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{15}H_{21}N_2O(CH_3).HCl$	Gefunden
CH_3	4·35	4·22

Einwirkung von Jodmethyl auf α-Isocinchonin.

10 *g* kristallisierte Base vom α-Isocinchonin wurden in absolutem Methylalkohol gelöst und mit der für den Eintritt eines Methyls berechneten Menge (6 *g*) Jodmethyl versetzt.

Schon nach 30 Minuten langem Stehen schied sich eine reichliche Menge eines kaum gelblichen Jodmethylates ab, das, aus wässerigem Methylalkohol umkristallisiert, den von Skraup und Zwerger[1] angegebenen Schmelzpunkt von 252° zeigte. Dieses in einer Menge von 7 *g* erhaltene Jodmethylat wurde fein gepulvert, mit 2 *g* Ätzkali und 500 *g* Wasser durch 12 Stunden am Wasserbade erhitzt, wobei das Jodmethylat in große, ölig harzige Tropfen überging. Der Kolbeninhalt wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther bis zum Verschwinden der Jodreaktion mit Wasser gewaschen und abdestilliert. Es hinterblieb ein Sirup, der, mit Salzsäure (nach dem Lösen in verdünntem Alkohol) genau neutralisiert und stark eingeengt, ein Chlorhydrat gab, das ebenso kristallisierte wie das aus dem α-Isocinchonicin erhaltene. Durch mehrmaliges Umkristallisieren mit Wasser und Tierkohle wurde der Körper rein weiß und glich auch nun im Aussehen ganz dem reinen Chlorhydrat des α-Iso-pseudocinchonicins. Auch hier verlief eine versuchte Methoxylbestimmung nach Zeisel negativ, während die nach Herzig und Mayer ausgeführte Bestimmung des Methyls am Stickstoff folgendes Resultat gab:

0·3718 *g* lieferte 0·2641 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2O(CH_3)HCl$	Gefunden
CH_3	4·35	4·53

Beide Chlorhydrate, sowohl das aus dem Methyl-α-Iso-pseudocinchonicin gewonnene sowie das aus dem Methyl-α-Isocinchonin gewonnene, zeigten nachstehende Kristallisationsform:



[1] Monatshefte für Chemie, *22* (1901), 1085.

Einwirkung von Brom auf β-Isocinchonicin.

10 *g* Base wurde in 160 *g* Chloroform und 80 *g* Alkohol gelöst und die berechnete Menge (11 *g*) Brom zugegeben, wobei ziemlich starke Temperaturerhöhung zu beobachten war. Nach eintägigem Stehen wurde die Hälfte der Flüssigkeit abdestilliert und abermals einen Tag sich selbst überlassen. Da auch jetzt keine Abscheidung eines festen Körpers eintrat, versuchte ich, mit einer Probe durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak (da die Flüssigkeit stark sauer war) eine Fällung zu erhalten. Doch waren alle Versuche resultatlos, da nur Schmieren ausfielen. Deshalb nahm ich einen größeren Teil der Flüssigkeit, zerlegte sie mit Ammoniak und schüttelte mit Äther aus, wusch letzteren so lange mit Wasser, bis keine Reaktion mit Silbernitrat zu beobachten war. Die nach Verdunsten eines Anteils der ätherischen Lösung erhaltene Base gab, in Salpetersäure gelöst, in der Kälte nur eine sehr leichte Trübung, die aber beim Erwärmen, besonders nach Zugabe von etwas konzentrierter Salpetersäure in einen starken Niederschlag überging. Die ätherische, vollkommen getrocknete Lösung, mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, gibt eine gelbliche pulverige Fällung, die getrocknet (im Vakuum) und analysiert folgende Zahlen gibt:

0·8660 *g* Substanz gaben 0·770 *g* Niederschlag, bestehend aus $AgCl + AgBr$.
Berechnet für $C_{19}H_{22}.N_2O.Br_2.2HCl$: 1·09 *g* $AgCl + AgBr$.
Berechnet für $C_{19}H_{22}.N_2O.HBr.2HCl$: 0·80 *g* $AgCl + AgBr$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.HBr.2HCl$	Gefunden
Br	17·8	16·4
Cl	15·8	14·6

Einwirkung von Chlor auf α-Iso-pseudocinchonicin.

10 *g* Base wurden in 50 *cm*³ konzentrierter Salzsäure gelöst und diese Lösung durch 5 Stunden mit Chlorgas behandelt, über Nacht stehen gelassen und den folgenden Tag nochmals die Behandlung mit Chlorgas wiederholt. Da auch

hier Versuche, aus der Reaktionsflüssigkeit durch vorsichtige Neutralisation mit Ammoniak kristallisierte Körper zu erhalten, mißlangen, da nur Öle ausfielen, zersetzte ich das Reaktionsgemisch mit Ammoniak, schüttelte mit Äther aus und verdunstete den mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschenen Anteil. Der zurückbleibende Sirup, in Salpetersäure gelöst, ist chlorfrei, gibt aber nach dem Glühen mit Kalk starke Chlorreaktion. Die Hauptmenge der ätherischen Lösung, völlig getrocknet und mit trockenem Salzsäuregas behandelt, läßt einen sehr hygroskopischen, gelben Körper ausfallen, dessen durch Glühen mit Kalk ausgeführte Chlorbestimmung folgendes Resultat ergab:

0·1258 *g*, im Vakuum getrocknet, gaben 0·1330 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.HCl.2HCl$	Gefunden
Cl..........	26·3	26·14

Über den Tridecylalkohol

von

J. Blau.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1904.)

Die Zahlen für die Schmelzpunkte einzelner homologer Reihen weisen eine gewisse Gesetzmäßigkeit auf. Der Schmelzpunkt der aufeinander folgenden Glieder steigt und fällt abwechselnd derart, daß die Glieder mit unpaarer Kohlenstoffzahl einen niedrigeren Schmelzpunkt aufweisen, als die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Glieder.

Werden die Verbindungen mit paarer und jene mit unpaarer Kohlenstoffzahl als gesonderte Reihen betrachtet, so zeigen die Schmelzpunkte der aufeinander folgenden Glieder in beiden Reihen entweder ein Ansteigen, wie in der Reihe der Ameisensäure, oder die Schmelzpunkte steigen in der einen Reihe, während sie in der andern fallen, wie in der Reihe der Bernsteinsäure.

Auf diese Gesetzmäßigkeit hat zuerst Adolf Bayer (Berl. Ber. 10, 1286) in der Reihe der Bernsteinsäure verwiesen, indem er fand, daß der Schmelzpunkt in den aufeinanderfolgenden Gliedern abwechselnd steigt und fällt und daß in der Reihe mit paarer Kohlenstoffzahl ein Abfallen, in der mit unpaarer hingegen ein Ansteigen der Schmelzpunkte zu beobachten ist, so daß sich beide Reihen einem gleichen Minimum nähern.

Normale Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ schmilzt bei 182°,
normale Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$ bei 97°.
Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ schmilzt bei 148°.
Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ bei 103°.

Korksäure $C_8H_{14}O_4$ schmilzt bei 140°,
Azelainsäure $C_9H_{16}O_4$ bei 106°.
Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$ schmilzt bei 127°,
Brassylsäure $C_{11}H_{20}O_4$ bei 108°.

Daß ähnliche Regelmäßigkeiten auch in der Reihe der normalen einbasischen Fettsäuren auftreten, wurde von Bayer aus den damals (1877) bekannten Gliedern geschlossen.

Tatsächlich zeigt diese Reihe, die von C_1 bis C_{20} vollständig ist, ein abwechselndes Steigen und Fallen des Schmelzpunktes der aufeinanderfolgenden Glieder, so zwar, daß jedes Glied mit unpaarer Kohlenstoffzahl in der Regel um 3° niedriger schmilzt als das vorangehende mit paarer Kohlenstoffzahl.

Sowohl die Reihe der Verbindungen mit gerader als die der Verbindungen mit ungerader Kohlenstoffzahl weist ein Steigen des Schmelzpunktes bei wachsendem Kohlenstoffgehalt auf.

Die Säuren dieser Reihe von C_7 bis C_{20} zeigen die folgenden Schmelzpunkte:

Heptylsäure $C_7H_{14}O_2$ schmilzt bei —10°,
Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$ bei +16°.
Nonylsäure $C_9H_{18}O_2$ schmilzt bei +12°,
Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$ bei +31°.
Undecylsäure $C_{11}H_{22}O_2$ schmilzt bei 28°,
Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ bei 43°.
Tridecylsäure $C_{13}H_{26}O_2$ schmilzt bei 40·5°,
Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ bei 54°.
Pentadecylsäure $C_{15}H_{30}O_2$ schmilzt bei 51°,
Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ bei 62°.
Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ schmilzt bei 60°,
Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ bei 69°.
Nondecylsäure $C_{19}H_{38}O_2$ schmilzt bei 66°,
Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ bei 77°.

In beiden Reihen wird mit steigender Kohlenstoffzahl die Zunahme des Schmelzpunktes bei den aufeinanderfolgenden Gliedern geringer.

Die regelmäßige Erniedrigung der Schmelzpunkte für die Glieder mit unpaarer Kohlenstoffzahl kehrt bei den Amiden der einbasischen Fettsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen

wieder. Die Glieder von C_{12} bis C_{17} folgen dieser Gesetzmäßigkeit aber nicht. Auch ist in der Reihe mit paaren, wie in der mit unpaaren Kohlenstoffzahlen keine gleichmäßige Zu- oder Abnahme der Schmelzpunkte zu beobachten, sondern ein unregelmäßiges Steigen und Fallen.

Das Anfangsglied der Reihe, $H.CO.NH_2$, ist flüssig,

CH_3CONH_2 schmilzt bei 82 bis 83°, $C_2H_5CONH_2$ bei 79°.

$C_3H_7CONH_2$ schmilzt bei 115°, $C_4H_9CONH_2$ bei 114 bis 116°.

$C_5H_{11}CONH_2$ schmilzt bei 100°, $C_6H_{13}CONH_2$ bei 95°.

$C_7H_{15}CONH_2$ schmilzt bei 110°, $C_8H_{17}CONH_2$ bei 92 bis 93°.

$C_9H_{19}CONH_2$ schmilzt bei 98°, $C_{10}H_{21}CONH_2$ bei 80°.

$C_{11}H_{23}CONH_2$ schmilzt bei 97°, $C_{12}H_{25}CONH_2$ bei 98·5°

$C_{13}H_{27}CONH_2$ schmilzt bei 102°, $C_{14}H_{29}CONH_2$ bei 108°.

$C_{15}H_{31}CONH_2$ schmilzt bei 101°, $C_{16}H_{33}CONH_2$ bei 109°.

Andere homologe Reihen dagegen weisen eine gleichmäßige Zunahme des Schmelzpunktes von Glied zu Glied auf, so daß die besprochene Erniedrigung der Schmelzpunkte für die Glieder mit unpaarer Kohlenstoffzahl nicht anzutreffen ist.

So zeigt die Reihe der Ketone von der Form $R.CO.CH_3$, die von C_8 an fest und bis C_{17} bekannt sind, eine regelmäßige Zunahme der Schmelzpunkte um 4 bis 6°, ohne Rücksicht auf die gerade oder ungerade Kohlenstoffzahl im Radical.

$C_8H_{17}.CO.CH_3$ schmilzt bei 3·5°
$C_9H_{19}.CO.CH_3$ » » 15°
$C_{10}H_{21}.CO.CH_3$ schmilzt bei 21°
$C_{11}H_{23}.CO.CH_3$ » » 28°
$C_{12}H_{25}.CO.CH_3$ » » 33—34°
$C_{13}H_{27}.CO.CH_3$ bei 39°
$C_{14}H_{29}.CO.CH_3$ » 43·5°
$C_{15}H_{31}.CO.CH_3$ » 48°
$C_{16}H_{33}.CO.CH_3$ » 51—52°
$C_{17}H_{35}.CO.CH_3$ » 55·5°.

Auch die einfachen Ketone $R.CO.R$ scheinen eine regelmäßige Zunahme der Schmelzpunkte von Glied zu Glied auf-

zuweisen. Vollkommen sicher läßt sich dies jedoch nicht ermitteln, da die Reihe nur bis C_9 ununterbrochen ist.

Die Schmelzpunkte der einzelnen Glieder liegen für:

$(C_5H_{11})_2.CO$	bei	14·6°
$(C_6H_{13})_2.CO$	»	30°
$(C_7H_{15})_2.CO$	»	40°
$(C_8H_{17})_2.CO$	»	48°
$(C_9H_{19})_2.CO$	»	58°.

Von C_9 bis C_{17} sind nur die Ketone mit unpaarer Kohlenstoffzahl im Radical bekannt:

Lauron $(C_{11}H_{23})_2.CO$	schmilzt bei	69°
Myriston $(C_{13}H_{27})_2.CO$	» »	76°
Palmiton $(C_{15}H_{31})_2.CO$	» »	83°
Stearon $(C_{17}H_{35})_2.CO$	» »	88°.

Für die Aldehyde, soweit sie fest sind, lassen sich die Schmelzpunktsverhältnisse nicht bestimmen, da nur die Glieder mit paarer Kohlenstoffzahl bekannt sind:

	Schmelzpunkt
Laurinaldehyd	44·5°
Myristinaldehyd	52·5°
Palmitinaldehyd	58·5°
Stearinaldehyd	63·5°.

Von den Äthylestern der normalen Fettsäuren, die erst vom Myristinsäureäthylester $C_{14}H_{27}O_2C_2H_5$ an fest sind, ist nur ein Glied mit unpaarer Kohlenstoffzahl bekannt, $C_{17}H_{33}O_2C_2H_5$, der Margarinsäureäthylester. Soviel aus den wenigen bekannten Gliedern zu entnehmen ist, scheinen auch in dieser Reihe die Schmelzpunkte von Glied zu Glied anzusteigen:

Laurinsäureäthylester	schmilzt bei	—10°
Myristinsäureäthylester	» »	+10·5 bis 11·5°
Palmitinsäureäthylester	» »	24·2°
Margarinsäureäthylester	» »	27°
Stearinsäureäthylester	» »	33·7°.

Nach diesen Wahrnehmungen war es von Interesse, die Schmelzpunkts- und Siedepunktsverhältnisse in der Reihe der normalprimären Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$ zu untersuchen.

Für die Alkohole mit unpaarem Kohlenstoffgehalt sind allerdings Schmelzpunkte angegeben, nach welchen für diese Reihe ein ganz regelmäßiges Ansteigen charakteristisch ist, es bedurfte dieses aber doch einer genaueren Untersuchung.

Der Tridecylalkohol war bisher nicht dargestellt; es sind von unpaaren Alkoholen nur die Schmelzpunkte der Alkohole mit 9, 11 und 15 Kohlenstoffen bekannt, welche zwei erstere so niedrig liegen, daß sie nur sehr schwierig genau zu ermitteln und darum möglicherweise nicht genau bekannt sind.

Durch Darstellung des Tridecylalkohols und Ermittlung seines Schmelzpunktes ist ein Überblick über diese Reihe bis zum Gliede mit 16 Kohlenstoffatomen möglich. Vom Decylalkohol ($C_{10}H_{21}OH$) an sind die Alkohole fest und zeigen ein ununterbrochenes Ansteigen des Schmelzpunktes, so daß die in der Ameisensäure- und Bernsteinsäurereihe für die Glieder mit unpaarer Kohlenstoffzahl beobachteten, niedrigeren Schmelzpunktszahlen auch in der Reihe der normalprimären Alkohole nicht wieder anzutreffen sind. Während die Zunahme des Schmelzpunktes für die niederen Glieder 12° beträgt, wird sie bei wachsendem Kohlenstoffgehalt geringer und beläuft sich auf durchschnittlich 5—7°.

Auch die Siedepunkte dieser Alkohole steigen regelmäßig an; die Differenz beträgt für die niederen Glieder ungefähr 20° für die höheren von C_{10} an regelmäßig 12°.

Die folgende Zusammenstellung enthält die normalprimären Alkohole von C_9 bis C_{16}; von C_{10} an beziehen sich die Siedepunkte auf 15 *mm* Druck.

	Fp.	Kp.
$C_9H_{20}O$	—5°	213°
$C_{10}H_{22}O$	+7°	119°
$C_{11}H_{24}O$	19°	131°
$C_{12}H_{26}O$	24 bis 26°	143°
$C_{13}H_{28}O$	30·5°	155 bis 156°
$C_{14}H_{30}O$	38°	167°
$C_{15}H_{32}O$	45 bis 46°	—
$C_{16}H_{34}O$	49 bis 49·5°	189°.

Die Alkohole mit 10, 12, 14, 16 und 18 Kohlenstoffatomen wurden von Krafft aus den Aldehyden der entsprechenden

Säuren durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnen, der Undecylalkohol $C_{11}H_{23}OH$ und Pentadecylalkohol $C_{15}H_{31}OH$ von E. Jeffreys[1] aus den Aminen dargestellt, die durch den Abbau der um ein Kohlenstoffatom reicheren Fettsäuren nach der Hoffmann'schen Reaktion erhalten wurden.

Dieselbe Reaktion wurde für die Darstellung des Tridecylalkohols in Anwendung gebracht, indem von der Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, zu dem Tridecylamin, $C_{13}H_{27}NH_2$, abgebaut und dieses mit salpetriger Säure in den Tridecylalkohol, $C_{13}H_{27}OH$, übergeführt wurde.

Die Durchführung dieses Abbaues geschah nach jenen Methoden, welche zur Erzielung günstiger Ausbeuten bei den Gliedern mit höherem Kohlenstoffgehalt ausgearbeitet worden waren.

So wurde das erste Zwischenprodukt, das Säureamid, auf dem von O. Aschan[2] vorgeschlagenen Wege gewonnen, indem aus der Myristinsäure mittels PCl_3 das Säurechlorid dargestellt wurde. Durch langsames Eintragen desselben in eine in Eis gekühlte, konzentrierte Ammoniaklösung konnte das Säureamid als feste Masse abgeschieden und durch Umkristallisieren gereinigt werden. Auf diese Weise lassen sich bei Verwendung vollkommen reinen Materials rasch auch größere Mengen von Amid erhalten.

Die Überführung des Amids in das Amin erfolgte nach dem von E. Jeffreys für das Undecyl- und Pentadecylamin angegebenen Verfahren. Dasselbe stellt eine Modifikation der Hoffmann'schen Methode dar, indem für die Glieder mit höherem Kohlenstoffgehalt statt Brom und Natronlauge, Brom und Na-methylat verwendet wird, wobei alkylierte Urethane $R.NH.CO.OCH_3$ entstehen. Nebenbei treten alkylierte Harnstoffe auf $CO\langle^{NH.R}_{NH.R}$, deren Bildung fast vollständig in den Hintergrund tritt, wenn das Na-methylat zu der mit Brom versetzten Amidlösung auf einmal und nicht portionenweise zugefügt wird.

[1] Berl. Ber. *30*, 898 und Chemisches Zentralblatt 1899, II. 363.

[2] Berl. Ber. *31*, 2344.

Sowohl die Urethane, wie die Harnstoffe gehen durch Destillation mit festem KOH in die Amine über.

Die Einwirkung von Silbernitrit auf das Chlorhydrat des Amins verläuft ungemein träge und liefert nur geringe Mengen an Alkohol. Es erweist sich deshalb als notwendig, die salpetrige Säure aus ihren Salzen in Freiheit zu setzen und in größerem Überschuß auf das Amin einwirken zu lassen.

Die für den Tridecylalkohol experimentell festgestellten Konstanten, Schmelzpunkt 30·5°, Kp_{15} 155 bis 156°, decken sich mit jenen, welche aus seiner Stellung in der homologen Reihe sich annähernd vorher bestimmen ließen.

Die primäre Natur des Alkohols wurde durch die Oxydation zur Säure mit gleicher Kohlenstoffzahl, $C_{13}H_{26}O_2$, festgestellt, deren Barytsalz analysiert wurde.

Experimenteller Teil.

Die Myristinsäure habe ich mir zunächst durch Verseifen käuflicher Muskatbutter beschafft und sie durch Destillation im Vakuum zu reinigen versucht. Es gelang derart, nur sehr geringe Mengen reiner Säure zu erhalten und auch der Versuch, die Säuren von ihren Verunreinigungen durch Überführung in den Äthylester und fraktionelle Destillation dieses im Vakuum zu befreien, führte zu keiner besseren Ausbeute.

Vielleicht lag stark verunreinigte Muskatbutter vor.

Da für meine Versuche größere Mengen der Säure erforderlich waren, wurde dieselbe in reinem Zustande von Merck bezogen.

Myristinsäureamid $C_{13}H_{27}CO.NH_2$.

Zur Darstellung des Amids wurde die Myristinsäure nach dem von Aschan angegebenen Verfahren zunächst in das Säurechlorid übergeführt und dieses in konzentriertes NH_3 unter Eiskühlung langsam zufließen gelassen.

10 *g* Myristinsäure wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge PCl_3 im Wasserbade erwärmt. Nach einer Viertelstunde war die Reaktion beendet. Das Chlorid sammelte sich als leichtbewegliche Flüssigkeit an der Oberfläche, während

sich die Metaphosphorsäure als dickflüssige Schichte am Boden des Gefäßes absetzte. Die ganze Masse wurde kurze Zeit in Eis gekühlt, worauf das Chlorid sich leicht abgießen ließ.

Es wurde ohne weitere Reinigung aus einem Tropftrichter in eine in Eis gut gekühlte, konzentrierte NH_3-Lösung unter beständigem Schütteln langsam zufließen gelassen. Das Amid scheidet sich sofort fast rein weiß aus. Es wurde abgesaugt und zeigte nach dem Trocknen auf Tonplatten den Schmelzpunkt 107°, der nach dreimaligem Umkristallisieren aus konzentriertem Alkohol auf 102°sank, wo er sich erhielt.

10 *g* Myristinsäure lieferten 6·5 *g* Amid, das in großen, seidenglänzenden Nadeln kristallisierte. Ausbeute 65% der theoretischen.

Auf diese Weise wurden rasch 65 *g* reinen Myristinamids gewonnen. Der Schmelzpunkt der vor der Reinigung bei 105 bis 107° lag, stellte sich nach viermaligem Umkristallisieren aus Alkohol konstant auf 102° ein.

Bei einer neuerlichen Darstellung des Amids auf die gleiche Art wurde jedoch auffallenderweise kein reines Amid. sondern ein Körpergemisch vom Schmelzpunkte 85° erhalten, dessen ein Bestandteil nach der Kristallform Amid war; daneben zeigten sich im Mikroskope Blätter, die einem zweiten Körper anzugehören schienen.

Der Schmelzpunkt blieb nach sechsmaligem Umkristallisieren aus Alkohol unverändert; es wurde daher versucht, durch die Analyse Aufschluß über den zweiten Bestandteil zu erhalten. Da die Vermutung nahelag, daß die Beimengung von Myristinsäure herrühre, wurde das Gemenge 1 Stunde lang mit Äther digeriert, in dem die Säure in der Kälte sehr leicht, das Amid aber schwer löslich ist. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb nur ein geringer Rückstand, der den Schmelzpunkt 50° zeigte, während der des Körpergemisches unverändert bei 85° blieb.

Zwei Analysen ergaben nach dem Trocknen der Substanz im Vakuum über Schwefelsäure:

I. 0·1069 *g* Substanz lieferten 0·2843 *g* CO_2 und 0·0882 *g* H_2O.
II. 0·1276 *g* Substanz gaben 0·3353 *g* CO_2 und 0·1344 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{27}CONH_2$
	I	II	
C	72·52	71·66	74·00
H	9·16	11·703	12·64
N	5·11	—	6·16.

Der Versuch, das Körpergemisch durch Umkristallisieren in seine Komponenten zu zerlegen, wurde fortgesetzt und nach dreimaligem Umkristallisieren, wobei der Schmelzpunkt auf 83° sank, zwei neuerliche Analysen vorgenommen. Durch mehrstündiges Belassen im Vakuum über H_2SO_4 war die Substanz für die Analyse getrocknet.

Dieselbe ergab:

I. 0·1654 *g* Substanz lieferten 0·4352 *g* CO_2 und 0·1798 *g* H_2O.
II. 0·1599 *g* Substanz ergaben 0·4217 *g* CO_2 und 0·1786 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C	71·75	71·92
H	12·08	12·41
N	3·93	3·88.

Beim Umkristallisieren aus warmem Alkohol war das Auftreten von Ammoniak deutlich nachzuweisen.

Nach weiterem, fünfmaligem Umkristallisieren, wobei neuerlich Ammoniak auftrat, lieferte eine vorgenommene Analyse die folgenden Zahlen:

0·2364 *g* Substanz gaben 0·6232 *g* CO_2 und 0·2599 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

C	71·89
H	12·22.

Der gleiche Mißerfolg wurde durch Einwirkung von festem Ammoniumcarbonat auf Myristinsäurechlorid erzielt. Auch die Einwirkung von bei 0° gesättigtem NH_3 (statt des

bisher verwendeten käuflichen zirka 25%) auf das Säurechlorid führte zu dem Körper vom Schmelzpunkte 85°.

Die Trennung der beiden Körper war demnach auf dem Wege des Umkristallisierens aus Alkohol nicht zu bewerkstelligen; ebenso erfolglos erwiesen sich die anderen organischen Lösungsmittel, sowie Waschen mit wässerigem NH_3; auch die Analysen ergaben keinerlei Aufschluß über die Natur des zweiten Bestandteiles. Zudem schien die Substanz, wie aus der NH_3-Entwicklung zu schließen war, durch das Umkristallisieren, das dreißigmal wiederholt wurde, in fortschreitender Zersetzung begriffen, die in der abfallenden Stickstoffzahl ihre Bestätigung findet.

Es gelang aber sofort reines Amid zu erhalten, als zur Darstellung des Chlorides statt des käuflichen Phosphortrichlorids ein durch fraktionelle Destillation gereinigtes Präparat vom konstanten Siedepunkt 78° verwendet wurde.

Das mit diesem gereinigten PCl_3 dargestellte Myristinsäurechlorid wurde in, bei 0° gesättigtes NH_3 unter fortwährendem Schütteln eingetragen.

Auf diese Weise ließ sich ein fast rein weißes Rohamid vom Schmelzpunkt 105 bis 107° erhalten, das nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol glatt bei 102° schmolz und im Mikroskope durchaus Nadeln zeigte. Es wurde im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet.

100 *g* Myristinsäure ergaben 66 *g* an reinem Amid = = 66·6% der theoretischen Menge.

Die mit demselben vorgenommenen Stickstoffbestimmungen lieferten:

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{27}CO.NH_2$	Gefunden	
N	6·16	5·98	6·08.

Mein anfänglicher Mißerfolg erklärt sich zweifellos dadurch, daß bei der Hauptdarstellung ein verunreinigtes Phosphortrichlorid angewendet worden war. Als ich endlich darüber aufgeklärt war, stand von jenem Präparate nichts mehr zur Ver-

fügung, so daß ich die Natur der so ungünstigen Beimengung festzustellen nicht in der Lage war.

Tridecylkarbaminsäuremethylester (Tridecylurethan)

$C_{13}H_{27}NH.CO.OCH_3$.

Tridecylmyristinharnstoff

$$CO\langle\begin{matrix}NH(C_{13}H_{27}.CO)\\NH(C_{13}H_{27}).\end{matrix}$$

Zur Darstellung des Urethans wurde das bereits angeführte Verfahren von Jeffreys in Anwendung gebracht. Neben dem Urethan tritt in wechselnder Menge der Harnstoff auf. Die Bildung von Urethan in überwiegender Menge ist wesentlich davon abhängig, daß das Na-methylat zu der mit Brom versetzten Amidlösung auf einmal und nicht in Portionen zugesetzt wird. Dabei empfiehlt es sich, in größeren Gefäßen unter Kühlung zu arbeiten, da die Reaktion mitunter stürmisch verläuft.

25 *g* Myristinamid wurden in absolutem Methylalkohol gelöst und tropfenweise mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom (berechnet 17·6 *g*, verwendet 19 *g*), das in CCl_4 gelöst war, versetzt. Es findet anfangs eine gelbe Abscheidung von Bromamid statt, die bei schwachem Erwärmen im Wasserbade verschwindet. Das Bromamid wurde nicht isoliert.

In die rotbraun gefärbte Lösung wurde die berechnete Menge Na-methylat (5 *g* Na in 25 *g* absoluten Methylalkohols) auf einmal eingetragen. Die rote Farbe schwindet sofort, die Flüssigkeit erwärmt sich ziemlich stark. Zur Vollendung der Reaktion wurde die Masse 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten mit Essigsäure neutralisiert und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde, um das gebildete NaBr in Lösung zu bringen, mit möglichst wenig kaltem Wasser gewaschen, auf Tonplatten getrocknet und mit Ligroin erwärmt, um etwa unverändertes Amid zu entfernen. Das auf diese Weise erhaltene Rohurethan wurde aus 95 % Alkohol umkristallisiert. Aus dem heißen Alkohole scheidet sich der nebenher gebildete Tridecylharnstoff sehr rasch in großen, seidenglänzenden Blättern ab, die abgesaugt und getrocknet den konstanten Schmelzpunkt 103° zeigen.

Nach Abscheidung des Harnstoffes wurde der Alkohol teilweise abdestilliert; aus der zurückbleibenden Lösung kristallisiert das Tridecylurethan in kleinen, weißen Blättern, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus 75% Alkohol zwischen 53 und 54° schmolzen. Das Urethan ist leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

25 *g* Myristinamid gaben 29·5 *g* Rohurethan = 92% der von der Theorie verlangten Ausbeute. Bei verschiedenen Versuchen, die in derselben Weise durchgeführt wurden, schwankte die Ausbeute zwischen 90 und 95%; in einem Falle konnten 97% Urethan erzielt werden, wobei die Bildung von Harnstoff ausblieb.

Die Analyse des Urethans führte zu folgenden Zahlen:

0·2234 *g* der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0·5724 *g* CO_2 und 0·2405 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{27}NHCO.OCH_3$	Gefunden
C	70·04	69·87
H	12·06	11·96
N	5·44	5·44.

Neben 160 *g* Urethan wurden im ganzen 30 *g* Harnstoff gewonnen. Derselbe ist in viel heißem Alkohol löslich und scheidet sich daraus in großen Blättern vom Schmelzpunkte 103° ab. Er wurde auf Tonplatten und weiterhin für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die vorgenommene Analyse ergab aus 0·1504 *g* Substanz 0·4090 *g* CO_2 und 0·1656 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C	74·33	74·17
H	12·41	12·23.

Tridecylamin $C_{13}H_{27}NH_2$.

Für die Darstellung des Tridecylamins können in gleicher Weise das Urethan wie der Harnstoff verwendet werden. Während letzterer der Theorie nach aus 100 Teilen nur 44 Teile Amin liefert, beläuft sich die aus dem Urethan theoretisch erreichbare Menge auf 77·4%. In der Praxis reduzieren sich die Ausbeuten auf je 62% der theoretischen Mengen.

Die Überführung der Urethane in die Amine erfolgt nach E. Jeffreys in der Weise, daß die Urethane mit der 3½fachen Menge an gelöschtem Kalk destilliert werden, wobei die Amine in fast quantitativer Menge entstehen. Auf diese Weise soll das Undecyl- und Pentadecylamin erhalten worden sein.

Nachdem mehrfache Versuche, auch das Tridecylamin auf diese Art zu gewinnen, resultatlos verliefen und der vermutlich irrigen Angabe der Verfasserin wertvolles Material geopfert war, mußte ein anderer Weg eingeschlagen werden.

Der Grund, daß der Kalk mit dem Urethan nicht in Reaktion tritt, mag darin zu suchen sein, daß infolge des schlechten Wärmeleitungsvermögens des Kalkes Temperaturen erzielt werden mußten, denen Glasgefäße im allgemeinen nicht standzuhalten vermögen, die aber in Metallretorten — die Bildung des Amins angenommen — eine Zersetzung desselben zur Folge haben dürften.

Es wurde daher versucht, nach der von Lutz[1] für die Bildung des Amins aus dem Harnstoff angegebenen Weise das Urethan mit festem Kali gut gemengt der Destillation zu unterwerfen.

Das Urethan wurde mit der gleichen Menge feingepulvertem KOH gut verrieben, in Portionen von zirka 30 *g* aus Glasretorten von ungefähr 100 cm^3 Inhalt mit einfachem Kühlrohr destilliert und das Destillat unter guter Kühlung in Eis aufgefangen. Die Masse schäumt anfangs ziemlich stark und es destilliert zunächst etwas Wasser über. Bei höherer Temperatur wird das Amin frei (weiße Dämpfe) und kondensiert sich im Kühlrohr wie in der Vorlage, wo es mit dem Wasser zu einer weißen, gallertartigen Masse von eigenartig laugenhaftem Geruch

[1] Berl. Ber. 19, S. 1436.

erstarrt. Die Ausbeute an Rohamin betrug 72 *g* aus 150 *g* Urethan = 62% der Theorie.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{27}NH.CO.OCH_3 + 2KOH = C_{13}H_{27}NH_2 + K_2CO_3 + CH_3OH.$$

Der Tridecylmyristinharnstoff lieferte bei demselben Vorgange ebenfalls Tridecylamin, das nach der folgenden Formel gebildet wird:

$$\begin{matrix}(C_{13}H_{27}CO)NH \\ (C_{13}H_{27})NH\end{matrix} > CO + 3KOH =$$

$$C_{13}H_{27}NH_2 + C_{13}H_{27}COOK + K_2CO_3 + NH_3.$$

Aus 30 *g* Harnstoff wurden 8·3 *g* Amin erhalten = 62% der theoretischen Menge.

Die Destillationsrückstände wurden mit Äther ausgeschüttelt, um die geringen Mengen des darin befindlichen Amins zu extrahieren.

Zur Reinigung und Identifizierung wurde das Amin in sein salzsaures Salz verwandelt.

Die Reinigung der freien Basen bildet insoferne Schwierigkeiten, als dieselbe lebhaft Wasser und CO_2 aus der Luft anzieht und mit diesen zu einer festen weißen Masse erstarrt. Sie ist in Alkohol und Äther leicht, in Wasser kaum löslich. Diesem erteilt sie schwache, auf Zusatz von Alkohol starke alkalische Reaktion.

Tridecylaminchlorhydrat $C_{13}H_{27}NH_2.HCl$,

Tridecylaminplatindoppelsalz $(C_{13}H_{27}NH_2)_2H_2PtCl_6$.

Zur Analyse des Tridecylamins wurde das salzsaure Salz desselben verwendet. Es läßt sich erhalten, indem das Amin (ohne weitere Reinigung) in Alkohol gelöst und mit HCl zur Trockene eingedampft wird. Der Abdampfrückstand wird in wenig Alkohol aufgenommen und mit Äther gefällt. Durch mehrmaliges Umfällen läßt sich das Chlorhydrat in kleinen Nadeln rein erhalten, die sich bei 160° zersetzten, ohne zu schmelzen.

Es ist leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, unlöslich in Äther.

Die Analyse ergab:

0·1832 *g* der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben 0·1103 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl..........	15·07	14·89.

Das Platindoppelsalz $(C_{13}H_{27}NH_2)_2H_2PtCl_6$ wird aus der wässerigen Lösung des Tridecylaminchlorhydrates durch $PtCl_4$ als gelber Niederschlag gefällt, der aus viel heißem Alkohol in hellgelben Flittern kristallisiert, die sich unter Schwärzung bei 205° zersetzen, ohne zu schmelzen. Bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, zeigte die Substanz keinen nennenswerten Gewichtsverlust, indem die Differenz der aufeinanderfolgenden Wägungen bis zum konstanten Gewicht nicht mehr als 0·0002 *g* betrug.

Die Pt-Bestimmung lieferte aus 0·2506 *g* Substanz 0·0600 *g* Pt.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt..........	24·07	23·94.

Tridecylalkohol $C_{13}H_{27}OH$.

Aus dem Tridecylamin mußte — seinen primären Charakter vorausgesetzt — durch Einwirkung von HNO_2 gemäß der Gleichung

$$C_{13}H_{27}NH_2 + NO.OH = C_{13}H_{27}OH + N_2 + H_2O$$

der primäre Tridecylalkohol gebildet werden.

Die Darstellung wurde zunächst im kleinen mit $AgNO_2$ und $NaNO_2$ versucht.

1. 2 *g* $C_{13}H_{27}NH_2.HCl$ wurden in warmem Wasser gelöst und nach dem Erkalten 1·3 *g* $AgNO_2$, das in Wasser suspendiert war, hinzugefügt. Es zeigte sich Abscheidung von AgCl; Gasentwicklung war selbst beim Erwärmen auf 60° nur sehr

spärlich zu beobachten. Die Reaktion verlief ungemein langsam. Das AgCl wurde in NH_3 gelöst und der Alkohol mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine so geringe Menge zurück, daß dieselbe nicht weiter untersucht werden konnte.

2. Die wässerige Lösung von 2 *g* Aminchlorhydrat wurde mit der berechneten Menge (0·4 *g*) $NaNO_2$ in wässeriger Lösung versetzt. Auch in diesem Falle verlief die Reaktion sehr langsam. Eine deutliche Gasentwicklung trat erst auf Zusatz von verdünnter HCl und Erwärmen auf 60° ein. Nach Beendigung derselben wurde die Reaktionsmasse mit Wasserdampf destilliert. Bei vierstündiger Destillation ging ein öliger Körper (ungefähr 1 *g*) über, der mit Äther extrahiert wurde. Nach dem Trocknen des Äthers mit geglühter Pottasche und Abdestillieren desselben blieb ein gelbgefärbter Rückstand, der im Vakuum fraktioniert wurde. Die erste Fraktion wurde zwischen 110 und 120° (15 *mm*) aufgefangen und bildete eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit. Die zweite Fraktion 150 bis 160° lieferte ungefähr $^1/_2$ *g* eines farblosen Körpers, der beim Kühlen erstarrte, in der Handwärme aber wieder flüssig wurde.

Bei einem weiteren Versuche wurden 20 *g* Aminchlorhydrat mit 4 *g* $NaNO_2$ (beide in wässeriger Lösung) in Reaktion gebracht. Der Zusatz von HCl wurde unterlassen, dagegen 4 Stunden bei 60° im Wasserbade erwärmt, wobei langsame schwache Gasentwicklung auftrat. Nach 20stündigem Stehen wurde mit Äther extrahiert, dieser nach dem Trocknen abdestilliert. Die geringe Menge des gelbgefärbten Rückstandes wurde im luftverdünnten Raume (30 *mm*) fraktioniert destilliert.

Bis 165° gingen wenige Tropfen einer farblosen Flüssigkeit über. Von 165 bis 166·5° destillierte ungefähr $^1/_2$ *g* eines öligen Körpers, der beim Kühlen erstarrte. Über 167° war das Destillat hellgelb gefärbt und nicht mehr geruchlos.

Die geringe Ausbeute machte es wahrscheinlich, daß die Einwirkung von $NaNO_2$ nur sehr unvollkommen stattgefunden hatte.

In der Tat schied das Wasser nach der Extraktion mit Äther bei zweitägigem Stehen eine ölige Schicht ab, die sich auf Zusatz von HCl nicht vermehrte.

Die ganze Flüssigkeit wurde in einem Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Bei dem Versuch mit K_2CO_3 zu neutralisieren, schied sich aus dem Äther ein fester Körper in weißen, seidenglänzenden Blättern aus. Um die Ausscheidung zu vervollständigen, wurde mit K_2CO_3 übersättigt, der feste Körper abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Er zeigte den Schmelzpunkt 90°, der sich nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol dauernd bei 75° erhielt. Der Körper war in Wasser unlöslich, auf Zusatz von Salzsäure trat Gasentwicklung ein, die an der Trübung von Kalkwasser als von CO_2 herrührend erkannt wurde.

Daraus wurde auf ein Salz der Carbaminsäure geschlossen — $C_{27}H_{58}N_2O_2$ — dessen prozentuelle Zusammensetzung als übereinstimmend mit den für den Körper gewonnenen Analysenzahlen gefunden wurde.

Die Elementaranalysen ergaben aus der im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur ohne merklichen Gewichtsverlust getrockneten Substanz:

I. Verwendete Substanz 0·1321 *g*, gefundene CO_2 0·3542 *g*, H_2O 0·1542 *g*.
II. Verwendete Substanz 0·1054 *g*, gefundene CO_2 0·2832 *g*, H_2O 0·1239 *g*.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{27}H_{58}N_2O_2$
	I.	II.	
C	73·12	73·28	73·30
H	12·97	13·06	13·12.

Die Stickstoffbestimmungen lieferten 6·68 und 6·44% N gegen 6·33%, die für $C_{27}H_{58}N_2O_2$ berechnet wurden. Eine quantitative CO_2 Bestimmung gab aus 0·2074 *g* Substanz einen Gewichtsverlust von 0·0213 *g* = 10·27% CO_2, während die Theorie für das carbaminsaure Salz 9·95% fordert.

Der Körper lieferte mit H_2PtCl_6 ein Platinsalz, das aus viel heißem Alkohol in gelben, glänzenden Flittern rein erhalten wurde. Dieselben zersetzten sich bei 205° unter Schwärzung ohne zu schmelzen. In diesem Verhalten, sowie in seiner Löslichkeit, der Kristallform und dem äußeren Ansehen erwies es sich als identisch mit dem aus dem Tridecylamin dargestellten

Platindoppelsalze, was überdies durch die Analyse bestätigt erscheint. Für dieselbe wurde der Körper durch 6 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, wobei sich aus 0·2754 *g* ein Gewichtsverlust von 0·0002 *g* ergab, der bei weiterem Trocknen nicht mehr zunahm.

0·1164 *g* Substanz gaben 0·1653 *g* CO_2 und 0·0761 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_{13}H_{27}NH_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
C	38·66	38·72
H	7·43	7·26.

Die Platinbestimmung lieferte aus 0·1587 *g* Substanz 0·0383 *g* Platin = = 24·13% gegen 24·08% Pt, die theoretisch berechnet und 23·94%, die für $(C_{13}H_{27}NH_2)_2H_2PtCl_6$ bereits früher gefunden wurden.

Nach diesem abnormalen Verlaufe der Einwirkung von $NaNO_2$ auf das Amin und da die früheren Versuche nur sehr geringe Ausbeuten lieferten, erschien es notwendig, die Reaktion mit einem Überschuß von HNO_2 durchzuführen und die salpetrige Säure aus ihren Salzen mit verdünnter Salzsäure in Freiheit zu setzen.

2 *g* $C_{13}H_{27}NH_2.HCl$ wurden in wässeriger Lösung mit 6 *g* $AgNO_2$ (berechnet 1·3 *g*) versetzt und in der Kälte unter andauerndem Schütteln die berechnete Menge verdünnter HCl zufließen gelassen.

Entgegen den früheren Versuchen zeigte sich in diesem Falle reichliche Gasentwicklung. Das anfängliche Schäumen, das von unverändertem Amin herrührt, läßt bald nach und verschwindet nach vollständigem Zusatz der Salzsäure vollkommen, woraus das Ende der Reaktion zu entnehmen ist.

Nach mehrstündigem Stehen wurde die Reaktionsmasse noch drei Stunden auf 60° erhalten, nach welcher Zeit das AgCl vollständig am Boden des Gefäßes angesammelt und die Gasentwicklung beendet war. An der Oberfläche der Flüssigkeit sammelte sich der Alkohol als ölige Schichte, die durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther in Lösung gebracht wurde.

Nach dem Trocknen wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert (15 *mm*). Zwischen 155 und 160° ging fast die ganze Menge farblos über und konnte durch abermalige Destillation gereinigt werden, während im Destillierkolben eine geringe Menge eines braun gefärbten Rückstandes verblieb. Der Siedepunkt des Alkohols, dessen Gewicht $^3/_4$ *g* betrug, lag jetzt zwischen 155 und 156°.

Auf dieselbe Weise — mit überschüssigem $AgNO_2$ und Salzsäure — wurden aus 15 *g* $C_{13}H_{27}NH_2.HCl$ 8 *g* Alkohol (roh) gewonnen, der bei 15 *mm* zwischen 155 und 160° farb- und geruchlos destillierte und erstarrte, während unter diesen Temperaturen farblose flüssige, über denselben stark gelb gefärbte, nicht mehr geruchlose Destillate erhalten wurden. Nach zweimaliger Destillation im Vakuum zeigte der Alkohol den Siedepunkt 155 bis 156° (15 *mm*).

Die Ausbeute an reinem Alkohol betrug 5·5 *g* = 47 % der theoretischen Menge.

Der Schmelzpunkt des Tridecylalkohols wurde bei 30·5° gefunden. Das spezifische Gewicht bei 31°, bezogen auf Wasser von 4°, beträgt $D_4^{31} = 0 \cdot 8223$.

Die Analyse ergab:

0·1222 *g* der im Vakuum getrockneten Substanz ergaben 0·3489 *g* CO_2 und 0·1529 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C	78·00	77·86
H	14·00	13·90
O	8·00	—

Tridecylsäure $C_{13}H_{26}O_2$.

Die Natur des Alkohols sollte durch die Oxydation erwiesen werden, die, wenn der Alkohol primär war, zur Säure mit gleicher C-Zahl, der Tridecylsäure $C_{13}H_{26}O_2$, führen mußte.

Die Oxydation wurde nach den von Krafft für das Undecyl- und Tridecylketon gemachten Angaben (Berl. Ber. 12, Seite 1667) mit $K_2Cr_2O_7$ und konzentrierter H_2SO_4 durchgeführt.

5 *g* Alkohol wurden mit 6 *g* $K_2Cr_2O_7$ (berechnet 4·9 *g*) und H_2SO_4 (1 Teil Hydrat, 1 Teil Wasser) zunächst 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, dann 10 Stunden im Wasserbade bei 70° in einer Glasflasche unter öfterem Schütteln stehen gelassen, hierauf 2 Stunden ins siedende Wasserbad gestellt. Die anfangs sehr dunkel gefärbte Flüssigkeit wird schließlich grün und scheidet nach dem Erkalten an der Oberfläche eine Fettschichte ab. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung der Säure mit Na_2CO_3-Lösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Aus dieser Lösung scheidet sich die Säure auf Zusatz von Salzsäure aus und sammelt sich an der Oberfläche der Flüssigkeit. Sie wurde abgesaugt, abermals in Äther gelöst und wie früher mit Na_2CO_3 und Salzsäure behandelt. Nachdem dieser Vorgang dreimal wiederholt worden war, ließ sich die Säure, die nach der ersten Fällung hellgrün gefärbt war, als weiße Masse gewinnen, die zur weiteren Reinigung aus wenig Alkohol umkristallisiert wurde. Sie zeigte den Schmelzpunkt 40°. Zur Analyse wurde das Barytsalz der Säure verwendet, das sich durch Umkristallisieren aus viel warmem Alkohol in kleinen Blättern erhalten ließ. Es wurde im Trockenschranke bei 60° durch 10 Stunden getrocknet, wobei sich aus 0·3987 *g* nach 3 Stunden ein Gewichtsverlust von 0·0003 *g*, nach weiteren 3 Stunden ein solcher von 0·0002 *g* ergab; die letzten Wägungen nach 8 und 10 Stunden zeigten konstantes Gewicht. Demnach belief sich die gesamte Gewichtsabnahme mit 0·0005 *g* auf 0·125% der Substanz.

Die Analyse des Salzes ergab:

0·2230 *g* Substanz gaben 0·4515 *g* CO_2 und 0·1797 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C	55·37	55·21
H	8·87	8·95.

Die Barytbestimmung lieferte aus:

0·1752 *g* Substanz 0·0721 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Ba	24·38	24·22.

Die Zusammensetzung des Barytsalzes der nächst niedrigeren Säure $C_{12}H_{23}O_2\frac{Ba}{2}$, Baryumlaurinat, berechnet sich

für	C	mit	53·79%
»	H	»	8·59
»	Ba	»	25·66.

Über die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Propionpinakon

von

Siegfried Kohn.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Oktober 1904.)

In zahlreichen Fällen fand man, daß durch die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Pinakone unter Wasserabspaltung und einer eigentümlichen Umlagerung Körper von Ketoncharakter, sogenannte Pinakoline, entstehen. Bei dieser Reaktion ist das Pinakolin das einzige Produkt der Einwirkung, wie Fittig in seinem Berichte über die Darstellung des ersten Pinakolins ausdrücklich hervorhebt.[1]

Im vorigen Jahre wurde auf Anregung Prof. Lieben's von K. Zumpfe die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Butyronpinakon untersucht und da ergab sich, daß kein Pinakolin entstanden war, sondern zwei Produkte in nahezu gleicher Menge: ein ungesättigter Kohlenwasserstoff und ein Oxyd. Auf Veranlassung des Herrn Hofrates Prof. Dr. Ad. Lieben unternahm ich es nun, die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Propionpinakon zu untersuchen.

Das Propionpinakon.

Dieses Pinakon wurde zum ersten Mal von Schramm dargestellt.[2] Ich unterschichtete das zu reduzierende Diäthylketon mit einer 20prozentigen Pottaschelösung und ließ

---

[1] Annalen, *114*, 56.

[2] Berichte der Deutschen chem. Ges., *16*, 1584.

Natrium darauf einwirken. Bei der Isolierung des entstandenen Pinakons verfuhr ich jedoch anders als Schramm. Da nämlich infolge des niedrigen Schmelzpunktes bei dem oben angeführten Wege der Reindarstellung nicht unbeträchtliche Verluste zu verzeichnen sind, bestimmte ich an dem Ergebnis eines Vorversuches zunächst den Siedepunkt des Pinakons (230° bei gewöhnlichem Druck), worauf der bei der fraktionierten Destillation bei dieser Temperatur übergehende Anteil nach Einimpfen eines Kristalls ohne besondere Kühlung vollkommen zu einem weißen Kristallkuchen erstarrte.

In verdünnter Schwefelsäure (1 Teil H_2SO_4 auf 4 Teile Wasser) löst sich das Pinakon nur sehr wenig. Es bilden sich zwei Schichten. Die Schwefelsäure trübt sich schon in der Kälte. Ich erhitzte durch 5 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden. In der dritten Stunde verschwand die Trübung der Schwefelsäure, die obere Schicht wurde schwach gelb, die untere rötlich. Das Reaktionsgemisch wurde unter Einleitung von Wasserdampf destilliert, wobei die obere Schicht mit den Wasserdämpfen überging, während sich aus der Schwefelsäure nach dem Erkalten eine geringe Menge eines harzartigen Körpers abschied. Vom Destillat goß ich das Wasser ab, trocknete mit $CaCl_2$ und unterwarf die angenehm riechende Flüssigkeit der fraktionierten Destillation. Sie begann unter gewöhnlichem Druck bei 160° zu sieden und ergab mehrere Fraktionen bis 195°. Schließlich erhielt ich zwei Hauptfraktionen, von denen die erste bei 153 bis 154°, die zweite bei 189° bis 190° überging. Diese geringe Verschiedenheit der Siedepunkte erschwerte die Trennung sehr. Der erste Anteil erwies sich als ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{18}$, der zweite als ein Körper von der Formel $C_{10}H_{20}O$.

Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$.

Dieser ist eine klare, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 153 bis 154° siedet, in Wasser unlöslich ist, dagegen leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Bei der Verbrennung lieferten 0·2356 *g* Substanz 0·7470 *g* CO_2 und 0·2712 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}$
C	86·49	86·85
H	12·71	13·15

Eine genauere Annäherung an die berechneten Prozentgehalte war nicht zu erzielen, offenbar weil trotz sorgfältigen Fraktionierens eine vollkommene Trennung nicht erreicht werden konnte. Darauf weist auch der Umstand hin, daß hier zu wenig und bei der Analyse des höher siedenden und an Kohlenstoff ärmeren Körpers zu viel Kohlenstoff gefunden wurde.

Molekulargewichtsbestimmung nach V. Meyer, Heizdampf Naphthalin:

0·043 *g* Substanz ergaben bei $b = 74·6$, $t = 17°$, $V = 6\ cm^3$.

Daraus das Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}$
m	139·0	138

Bromaddition.

Ich löste eine gewogene Menge des Kohlenwasserstoffs in reinem Chloroform und ließ unter guter Kühlung eine Lösung von Brom in Chloroform aus einer Bürette zufließen, bis bleibende Färbung eintrat. Die Bromlösung enthielt 0·0647 *g* Brom in 1 cm^3. Es wurden 5·7 cm^3 verbraucht. Die aufgelöste Menge Kohlenwasserstoff, nämlich 0·339 *g*, addierten 0·3695 *g* Br, daraus berechnet:

Für 138 *g* $C_{10}H_{18}$ .... 150·6 *g* Br.

Dieses Resultat weist auf eine Addition bloß zweier Atome Brom hin (159·9), also auf die Entstehung eines Ringes bei der Abspaltung zweier Molekel Wasser aus $C_{10}H_{22}O_2$.

Der Körper $C_{10}H_{20}O$.

Der Körper, den ich neben dem Kohlenwasserstoff in etwas größerer Menge erhielt, ist eine schwach gelb gefärbte,

leicht bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform, ist aber in Wasser nicht löslich.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse waren folgende:

0·28945 *g* Substanz lieferten 0·3270 *g* H_2O und 0·8175 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{20}O$
C	77·03	76·82
H	12·6	12·93
O	10·37	10·24

Molekulargewichtsbestimmung nach V. Meyer. Heizdampf Naphthalin:

0·0512 *g* Substanz ergaben bei $b = 74 \cdot 9$, $t = 24°$, $v = 10 \cdot 3\,cm^3$; daraus berechnet:

$$m = 153 \cdot 0, \qquad C_{10}H_{20}O = 156 \cdot 2.$$

Dieser Körper war also aus dem Pinakon $C_{10}H_{22}O_2$ durch Abspaltung eines Moleküls Wasser entstanden, und ich ging nun daran zu untersuchen, ob diese Reaktion von der Pinakolinumlagerung begleitet war.

Versuch zur Darstellung eines Oxims.

1·7 *g* des vermeintlichen Pinakolins, aufgelöst in 15 cm^3 Alkohol, wurden unter Kühlung mit einer Lösung von 1·5 *g* Hydroxylaminchlorhydrat in 5 cm^3 Wasser und 3·5 *g* KOH in 6 cm^3 Wasser versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der Alkohol wurde dann abdestilliert, der Rückstand mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und dann mit $CaCl_2$ getrocknet. Der nach Entfernung des Äthers zurückgebliebene Körper erwies sich als das unveränderte Ausgangsprodukt. Das ergab der unveränderte Geruch, das negative Resultat bei der Prüfung auf Stickstoff und der unveränderte Siedepunkt. Es war somit kein Oxim entstanden.

Einwirkung von Zinkäthyl.

Zur Sicherheit prüfte ich noch, ob Zinkäthyl auf den Körper $C_{10}H_{20}O$ einwirkt. Zu diesem Zwecke wurde ein Einschmelzrohr sorgfältig getrocknet, hierauf etwas von dem Körper und eine mit Zinkäthyl gefüllte Glaskugel nebst einem schweren Glasstab hineingebracht. Dann leitete ich einen Strom Kohlensäure ein, bis alle Luft verdrängt war und schmelzte das Rohr rasch zu. Mit Hilfe des Glasstabes wurde die Glaskugel zertrümmert und so die beiden Flüssigkeiten zur Mischung gebracht. Es erfolgte keine nennenswerte Einwirkung, indem nur äußerst spärliche Gasblasen sich entwickelten. Das Rohr wurde dann durch 4 Stunden auf 100° erhitzt, ohne daß darauf hin eine Abscheidung von Zinkhydroxyd erfolgt wäre. Ich öffnete das Rohr, gab unter Kühlung tropfenweise Wasser zu, löste das gebildete Zinkhydroxyd mit verdünnter Schwefelsäure, nahm die auf der Lösung schwimmende Schicht in Äther auf, trocknete und destillierte. Der Siedepunkt erwies, daß wieder das unveränderte Ausgangsprodukt vorlag. Dieses Resultat und der Umstand, daß die Substanz kein Oxim geliefert hatte, lassen es als ausgeschlossen erscheinen, daß der Körper $C_{10}H_{20}O$ ein Pinakolin sei. Auch ein Aldehyd oder Alkohol kann nicht vorliegen, so daß nur die Annahme übrig bleibt, es sei aus dem Pinakon unter Wasseraustritt ein Oxyd entstanden.

Einwirkung von Wasser.

Da es am nächsten liegt, aus dem Pinakon

$$\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}C_2H_5\\C_2H_5\end{array}\right\rangle COH \\ \qquad\quad\;| \\ \left.\begin{array}{l}C_2H_5\\C_2H_5\end{array}\right\rangle COH \end{array}$$

die Bildung eines Oxyds von der Konstitution

$$\left.\begin{array}{l}(C_2H_5)_2-C\\ \qquad\qquad\;|\\(C_2H_5)_2-C\end{array}\right\rangle O$$

anzunehmen und die 1, 2-Oxyde meist leicht wieder Wasser aufnehmen, um in die entsprechenden Glykole überzugehen, behandelte ich das Oxyd mit Wasser. Es wurde mit der zehnfachen Menge Wasser durch 7 Stunden in einem Einschmelzrohr auf 170 bis 180° erhitzt, bei einem zweiten Versuch 4 Stunden zwischen 200 und 210° und weitere 6 Stunden zwischen 210 bis 220° erhitzt. Auch im zweiten Fall ergab die Untersuchung der auf dem Wasser schwimmenden Schichte (deren Volumen sich nicht verändert hatte), daß das Oxyd unverändert geblieben war. Diese große Beständigkeit gegen Wasser spricht gegen die Annahme eines 1, 2-Oxydes und läßt die Konstitution eines 1, 4-Oxydes, wie z. B.:

$$\begin{array}{lcl}
CH_2 & & CH_3 \\
\cdot & \diagdown & \cdot \\
CH_2O & & CH_2 \\
\cdot & \diagdown & \cdot \\
CH & - & C \\
\cdot & & \cdot \\
CH_2 & & CH_2 \\
\cdot & & \cdot \\
CH_3 & & CH_3
\end{array}$$

als möglich erscheinen, mit welcher auch die im folgenden mitgeteilten Ergebnisse der Oxydation nicht im Widerspruch stehen.

Oxydation mit $KMnO_4$.

Die Oxydation wurde in alkalischer Lösung ausgeführt. Ich ließ das Reaktionsgemisch unter fleißigem Umschütteln mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen. Die oben schwimmende Schicht des Oxydes wurde immer kleiner. Als ich schließlich auf zirka 60° erwärmte, verschwand sie ganz. Hierauf wurde durch einige Tropfen Sulfitlauge das überschüssige Kaliumpermanganat entfernt, vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert, zur Beseitigung von etwa noch vorhandenem unveränderten Oxyd unter Einleitung von Wasserdämpfen destilliert, der Rückstand eingedampft, Schwefelsäure zugesetzt und die in Freiheit gesetzten Säuren durch Wasserdampfdestillation übergetrieben. Ich erhielt eine stark sauer reagierende Lösung, in welcher feine Öltröpfchen schwammen.

Durch Kochen mit Ag_2CO_3 stellte ich die Silbersalze der Säuren dar. Aus der abfiltrierten wässerigen Lösung der Salze ließ ich sie in fünf Fraktionen auskristallisieren. Die erste und zweite Fraktion fiel am größten aus und bestand aus schönen, langen, weißen Nadeln, die beiden letzten aus blättchenartigen Kristallen.

Bei der Analyse lieferten 0·2156 *g* von dem zuerst ausgefallenen Salze 0·1068 *g* H_2O, 0·3051 *g* CO_2, 0·0834 *g* Ag, d. i. in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{15}O_3Ag$
H	5·50	5·41
C	38·60	38·70
Ag	38·75	38·68
O	17·15	17·21

Auch die Analyse der zweiten Fraktion ergab dasselbe Resultat. Erst die dritte und vierte erwiesen sich als Gemische dieses und eines an Kohlenstoff ärmeren Silbersalzes. Bei der Analyse der letzten Fraktion ergaben 0·2661 *g* Substanz 0·0965 *g* H_2O, 0·313 *g* CO_2, 0·129 *g* Ag, d. i. in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}O_2Ag$
H	4·03	4·5
C	32·09	32·28
Ag	48·5	48·4
O	15·38	14·82

Es schien mir wahrscheinlich, daß eine durch Oxydation des Oxydes erhaltene Capronsäure die Konstitution der Diäthylessigsäure haben dürfte und ich prüfte darauf, indem ich die Löslichkeit der Silbersalze ermittelte. Zu diesem Zwecke wurde das Silbersalz bei konstanter Temperatur (10°) mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser durch 4 Stunden geschüttelt, dann wurde rasch abfiltriert und in der Lösung die Silberbestimmung gemacht. Es ergab sich, daß auf 9·59 *g* Wasser 0·0257 *g* AgCl kamen, d. i. 0·03997 *g* $C_6H_{11}O_2Ag$,

d. i. auf 100 *g* Wasser 0·4168 *g* Silbersalz. Die Löslichkeitstabelle des Silbersalzes der Diäthylessigsäure weist für 10° die Zahl 0·41315 auf.[1]

Die Verbrennung und die Löslichkeitsbestimmung machen es wahrscheinlich, daß wirklich Diäthylessigsäure vorliegt.

Von den Ergebnissen der Oxydation ist zunächst hervorzuheben, daß auch sie das Nichtvorhandensein eines Pinakolins erhärten, da sonst das Entstehen der Säure $C_9H_{16}O_3$ nicht wahrscheinlich gewesen wäre. Allein, wenn auch das Pinakolin ausgeschlossen ist, so läßt sich doch die Konstitution des beschriebenen Oxydes vorläufig noch nicht mit einiger Sicherheit angeben. Ich hoffe durch spätere Arbeiten die Konstitution dieses Oxydes vollkommen sicherzustellen.

Am Ende meiner Ausführungen angelangt, komme ich der angenehmen Verpflichtung nach, Herrn Hofrat Prof. Dr. Ad. Lieben und Herrn Dr. C. Pomeranz für ihre Ratschläge bei der Ausführung meiner Arbeit höflichst zu danken.

[1] Keppich, Monatshefte für Chemie, 1888, p. 599.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten **Abteilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere, sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIII. BAND. IX. HEFT.

JAHRGANG 1904. — NOVEMBER.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 7 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1904.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 9. Heftes, November 1904 des CXIII. Bandes, Abteilung II b der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Preis des ganzen Heftes: 2 K — h = 2 Mk. — Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIII. BAND. IX. HEFT.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

/

Über die Kondensation von Äthylmethylacroleïn mit Isobutyraldehyd

von

Wilhelm Morawetz.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. November 1904.)

Das Äthylmethylacroleïn wurde sowohl nach der von Lieben und Zeisel[1] angegebenen Methode durch Erhitzen von Propionaldehyd mit Natriumacetat in Bombenröhren, als auch nach dem Verfahren von Hoppe[2] dargestellt, welcher Propionaldehyd mit sehr verdünntem Natron schüttelte. Bei der Behandlung mit Natron geht die Kondensation leicht weiter unter Bildung harziger Produkte, wodurch die Ausbeute verschlechtert wird, während die Kondensation mit Natriumacetat nahezu reines Produkt in sehr guter Ausbeute liefert. Daher wurde für die Darstellung weiterer Mengen von Äthylmethylacroleïn letzterer Methode der Vorzug gegeben.

Der Isobutyraldehyd wurde wie gewöhnlich durch Oxydation von Isobutylalkohol dargestellt und durch Polymerisation gereinigt.

Kondensation.

Bei Kondensationsversuchen mit Aldehyden, die über ein αH-Atom verfügen, speziell mit Isobutyraldehyd, unter Einwirkung von alkoholischem Kali wurde die Erfahrung gemacht,

---

[1] Monatshefte für Chemie (1883), p. 16.

[2] Ebenda (1888), p. 637.

daß fast immer drei Aldehydmoleküle in der Weise miteinander reagieren, daß zwei Aldehydmoleküle ein Glykol bilden, während das dritte zur Säure oxydiert wird. Mit Rücksicht auf diese Erfahrungstatsache (von der allerdings Ausnahmen bekannt sind) schien es von vorneherein wahrscheinlich, daß auch im vorliegenden Falle die Reaktion unter gleichen Bedingungen denselben Verlauf nehmen werde.

Die beiden Aldehyde wurden daher im molekularen Verhältnis 1 : 2 (ein Molekül Äthylmethylacroleïn auf zwei Moleküle Isobutyraldehyd) gemischt und allmählich mit der auf ein Molekül Isobuttersäure berechneten Menge alkoholischen Kalis in 8prozentiger Lösung versetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmte. Nach 16stündigem Stehen wurde mit Kohlensäure neutralisiert, der Alkohol abdestilliert (wobei unveränderter Isobutyraldehyd mit überging) und das zurückgebliebene, rotgefärbte Kondensationsprodukt mit Wasser versetzt, wobei sich ein dunkelgefärbtes Öl auf der Oberfläche des Wassers absetzte. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach dem Waschen mit Wasser (um die Kalisalze von den neutralen Reaktionsprodukten zu trennen) mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine dicke rote Maße zurück, welche der Destillation im Vakuum unterworfen wurde. Nach einem unbedeutenden Vorlauf ging bei 11 *mm* zwischen 130 und 140° ein dickflüssiges gelbes Öl über, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Als Destillationsrückstand blieb eine dunkelgefärbte, harzige Masse zurück. Bei der Elementaranalyse lieferte der Körper folgende Zahlen:

I. 0·181 *g* Substanz ergaben 0·4682 *g* CO_2 und 0·1701 *g* H_2O.
II. 0·1575 *g* Substanz ergaben 0·4065 *g* CO_2 und 0·1482 *g* H_2O.

In 100 Teilen sind daher enthalten:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$
	I.	II.	
C	70·54	70·41	70·59
H	10·44	10·46	10·59

Der Körper reduziert ammoniakalische Silberlösung. Diese Reaktion im Verein mit dem Ergebnis der Elementaranalyse ließ das Kondensationsprodukt als das Aldol aus den beiden Aldehyden erscheinen, was durch die weiteren Versuche auch bewiesen wurde. In Übereinstimmung mit diesem Kondensationsverlauf steht auch, daß einerseits, wie oben erwähnt, unveränderter Isobutyraldehyd zurückerhalten wurde, andererseits in der wässerigen Lösung, welche die Alkalisalze der bei der Kondensation entstandenen Säuren enthalten mußte, Isobuttersäure nur in ganz geringer Menge gefunden wurde.

Oxim des Aldols.

5 *g* Aldol wurden in 100 *g* Alkohol gelöst und die auf $1^1/_2$ Moleküle Aldol berechnete Menge Hydroxylamin hinzugefügt, welches durch Soda aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzt worden war. Nach längerem Stehen wurde 6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Hierauf wurde der Alkohol zum größeren Teil abdestilliert, vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung lieferte nach dem Abdunsten des Äthers ein dickes gelbes Öl, welches nicht kristallisierte und im Vakuum (sub 18 *mm*) zwischen 160 und 170° siedete. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0·226 *g* Oxim lieferten 0·5362 *g* CO_2 und 0·2073 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{19}NO_2$
C	64·71	64·87
H	10·19	10·27

Bei einer Stickstoffbestimmung nach Dumas wurden in 0·2047 *g* Oxim 0·015141 *g* N gefunden.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{19}NO_2$
N	7·35	7·56

Molekulargewichtsbestimmung und Bromaddition.

Das Molekulargewicht wurde nach der kryoskopischen Methode von Beckmann mit Benzol als Gefriermittel bestimmt.

0·3840 *g* Substanz wurden in 17·21 *g* Benzol gelöst und verursachten eine Depression um 0·683° C. Aus diesen Daten berechnet sich das Molekulargewicht nach der Formel:

$$M = \frac{100 \times \text{Substanz} \times \text{Konstante}}{\text{Benzol} \times \text{Depression}} \quad (\text{Konstante} = 50\cdot5)$$

zu 165, eine Zahl, welche mit dem einfachen Molekulargewicht, wie es sich aus der Elementaranalyse ergibt (170), gut übereinstimmt. Da sich das Aldol Brom gegenüber als ungesättigt erwies, wurde eine quantitative Bromaddition vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurde das Aldol in alkoholfreiem Chloroform gelöst und unter Kühlung mit einer Chloroformbromlösung von bekanntem Gehalt aus einer Burette bis zur bleibenden Braunfärbung tropfenweise versetzt. 0·213 *g* Aldol addierten 0·197 *g* Brom, also 2 Atome.

Acetylierung.

Zur Konstatierung der alkoholischen Hydroxylgruppe wurden 5 *g* Aldol mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid kurze Zeit am Rückflußkühler erwärmt, wobei sich das Reaktionsgemisch infolge starker Verharzung fast schwarz färbte. Nach dem Neutralisieren mit Soda wurde ausgeäthert und der nach dem Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand im Vakuum zu destillieren versucht. Es konnte kein einheitlicher Siedepunkt erzielt werden und im Kühlrohr trat Wasser auf. Da dieses Verhalten möglicherweise in einer Zersetzung seinen Grund haben konnte, wurde das Rohprodukt analysiert:

0·1921 *g* Substanz ergaben 0·4798 *g* CO_2 und 0·161 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{20}O_3$
C	68·12	67·92
H	9·3	9·43

Reduktionsversuche.

Es wurden vier Versuche gemacht, durch Reduktion vom Aldol zum Glykol zu kommen:

1. mit Aluminiumamalgam,
2. mit Natriumamalgam,
3. mit Natrium in Alkohol,
4. Natrium in siedendem Alkohol.

Keiner der vier Reduktionsversuche führte zum Ziele, obwohl alle Vorsichtsmaßregeln angewendet wurden sowohl bezüglich der Reinheit des zu reduzierenden Aldols und der angewandten Reduktionsmittel als auch hinsichtlich der Empfindlichkeit der Aldole gegen freies Alkali.

Oxydation.

5 *g* Aldol wurden in wässeriger Suspension mit einem Überschuß von Silberoxyd zwei Tage am Wasserbad erhitzt. Dann wurde heiß filtriert und der im Kolben befindliche Schlamm von Silberoxyd mit heißem Wasser wiederholt ausgewaschen. Die wässerige Lösung wurde im Vakuum über H_2SO_4 unter Lichtabschluß eingedampft. Dabei fiel das Silbersalz der erwarteten Oxysäure in glänzenden Blättchen aus. Die Kristalle wurden nochmals in heißem Wasser gelöst und umkristallisiert. Das reine Produkt wurde der Analyse unterworfen:

0·9735 *g* Silbersalz lieferten 1·4528 *g* CO_2 und 0·4977 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{17}O_3Ag$
C	40·7	40·95
H	5·67	5·81

Das metallische Silber wurde im Schiffchen zurückgewogen. Das Gewicht war 0·3578 *g*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{17}O_3Ag$
Ag	36·7	36·86

Dem Aldol der beiden Aldehyde dürfte höchst wahrscheinlich folgende Konstitutionsformel zukommen:

$$CH_3.CH_2.CH = \underset{\substack{\cdot \\ CH_3}}{C}-CH.OH.\overset{\substack{CH_3 \\ \cdot}}{\underset{\substack{\cdot \\ CH_3}}{C}}.C\langle{}^{O}_{H}$$

Dementsprechend der Oxysäure:

$$CH_3.CH_2.CH = \underset{\substack{\cdot \\ CH_3}}{C}-CH.OH.\overset{\substack{CH_3 \\ \cdot}}{\underset{\substack{\cdot \\ CH_3}}{C}}.COOH$$

Ich erlaube mir, Herrn Hofrat Prof. Lieben und Herrn Prof. Pomeranz für die Förderung meiner Arbeit an dieser Stelle wärmstens zu danken.

Eine einfache und genaue Methode zur Zuckerbestimmung im Harn

von

Josef Bilinski.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1904.)

Von allen chemischen Methoden zur quantitativen Zuckerbestimmung im Harn ist wohl die Fehling'sche die geeigneteste. Sie läßt sich am schnellsten ausführen, verlangt keine Laboratoriumseinrichtung und keine besondere technische Übung. Die Methode beruht darauf, diejenige Menge Zuckerharn zu finden, welche gerade genügt, um in einem bestimmten Volumen Fehling'scher Lösung beim Aufkochen sämtliches vorhandene Kupferoxyd zu reduzieren. Ausdruck der vollständigen Reduktion ist eine farblose Schichte, die sich über dem gesenkten Kupferoxydul bilden soll. Diese Reaktion tritt bei zuckerreichen Harnen nach einigem Stehen auch wirklich ein.

Anders verhalten sich zuckerärmere Harne. Hier braucht man eine größere Harnmenge, um die Fehling'sche Lösung zu reduzieren. Das beim Erwärmen entwickelte Ammoniak löst einen Teil des Kupferoxyduls auf und dieses wird in Berührung mit dem Sauerstoffe der Luft oxydiert. Infolgedessen bildet sich eine oberste blaue Schichte. Fügen wir zu einer solchen Mischung mehr Harn hinzu, so begehen wir einen Fehler, denn wir verwenden eine gewisse Harnmenge zur Reduktion des schon einmal reduziert gewesenen Kupfers. Aus diesem Grunde darf man keine farblose Flüssigkeit erwarten und ebensowenig im Filtrat mit Ferrocyankali auf noch nicht reduziertes Kupfer suchen.

Außerdem wird verlangt, daß die Mischung ordentlich siede. Dabei kommt aber die Wirkung anderer reduzierender Substanzen zur Geltung.

Ich war nun bemüht, ein Mittel zu finden, durch welches diese Störungen beseitigt oder wenigstens vermindert werden könnten. Dies ist mir dadurch gelungen, daß ich Urannitrat als Klärungsmittel für den Harn und als Indikator für die Endreaktion benützte.

Prinzip.

Man versetzt ein bestimmtes Quantum einer Fehling'schen Lösung von bekanntem Gehalte mit so viel mit Urannitrat geklärtem Zuckerharn, daß beim Erhitzen (nicht Kochen) sämtliches Kupferoxyd reduziert wird. Um diesen Punkt zu erkennen, setzt man der Mischung von Harn und Fehling'scher Lösung noch einige Tropfen Uranlösung (4 : 100) zu und erhitzt dann. Ist einmal alles Kupferoxyd reduziert, so wird bei Gegenwart der kleinsten überschüssigen Zuckermenge auch Uran reduziert und dieses verleiht dem ausgefällten Kupferoxydul, je nachdem es Hydrat oder Anhydrid ist, eine grüne respektive bräunliche Färbung.

Ausführung.

Man versetzt 50 *cm*³ des zu untersuchenden Harnes mit so viel Urannitratlösung (4 : 100), daß ein Tropfen dieser Mischung, mit einem Glasstabe herausgenommen, pulverisiertes Ferrocyankali braunrot färbt. Die Probe wird auf einer weißen Unterlage ausgeführt (Porzellanplatte, weißes Papier). Gewöhnlich sind 10 bis 20 *cm*³ Urannitratlösung nötig, um die Phosphorsäure auszufällen. Dann füllt man mit destilliertem Wasser auf 100 *cm*³ auf, filtriert und macht mit diesem Harngemisch (1 : 1) folgende Vorversuche zur Ermittelung der annähernden Zuckermenge:

Man bringt in zwei größere Reagenzgläser (von etwa 19 *cm* Höhe und 40 *cm*³ Inhalt) je 6 *cm*³ Fehling'scher Lösung. (Für alle Bestimmungen verwende man nur solche Gläser, keine Kölbchen; ebenso stets die gleiche Menge von Fehling'scher Lösung, und zwar 6 *cm*³.)

Die Fehling'sche Lösung enthält:

1. 34·639 *g* schwefelsaures Kupfer ($CuSO_4 + 5 H_2O$), in destilliertem Wasser aufgelöst, auf 500 *cm*³ aufgefüllt und filtriert.

2. 60 *g* festes Natronhydrat und 173 *g* Seignettsalz, in destilliertem Wasser aufgelöst, auf 500 *cm*³ aufgefüllt, filtriert und mit 5 *cm*³ Phenol versetzt.

Die beiden Flüssigkeiten sind getrennt aufzubewahren und erst im Gebrauchsfalle die nötigen Quanta zu gleichen Teilen zu mischen. Dem Inhalte der oben erwähnten Gläser setze man je nach dem spezifischen Gewichte zwei verschiedene Mengen von unserem geklärten und verdünnten Harn zu (z. B. 1·5 und 2 *cm*³), außerdem noch destilliertes Wasser (5 *cm*³), schüttle um und koche auf. Nach einigen Minuten setzt sich das rotgelbe oder tiefrote Kupferoxydul ab. War in beiden Proben die darüberstehende Flüssigkeitssäule blau geblieben, so füge man zu der Probe mit 2 *cm*³ je nach der Intensität der blauen Farbe noch einige Zehntelkubikzentimeter Harn hinzu, koche neuerlich auf und beobachte die Flüssigkeit. Ist sie nach einigem Stehen farblos, dann ist für unseren Zweck alles Kupfer reduziert. Man beobachte dabei nur die oberste Schichte, ohne sich durch die bläuliche Nuance der unteren Schichte irreführen zu lassen (komplementäre Farbe). Ist aber die Probe bereits gelblich oder grünlich, so ist dies ein Beweis, daß zu viel Harn zugesetzt war. Diese Färbungen rühren her von der Einwirkung der Natronlauge respektive des Urans auf den überschüssigen Zucker. Man setze dann zur andern Probe (mit 1·5 *cm*³ Harn) eine etwas kleinere Harnmenge hinzu als die, welche zur ersten Probe genommen worden war. Wird nun die Probe farblos, so ist die Reaktion gelungen. Soweit die Vorversuche.

Zur genauen Bestimmung verdünne man den Harn je nach dem in den Vorversuchen gefundenen, approximativen Zuckergehalt auf das Fünf- bis Sieben- und Zehnfache seines Volumens. Man bringe in ein Reagenzglas mit 6 *cm*³ Fehling'scher Lösung auf einmal eine der Vorprobe entsprechende Menge dieses verdünnten Harnes und setze dann noch zwei bis drei Tropfen Uranlösung zu. Es bildet sich nunmehr ein gelber Niederschlag von entstandenem Uranat. Man schüttle um, erhitze fast zum Kochen und stelle dann die Probe bei Seite.

In ein anderes Reagenzglas mit Fehling'scher Lösung gebe man eine um 0·10 cm^3 größere Harnmenge, füge zwei bis drei Tropfen Uranlösung hinzu, vermische und erhitze wie oben. Ist die Flüssigkeit der ersten Probe nach dem Erhitzen und Absetzen schwach gelblich und der Niederschlag von Kupferoxydul rein gelb oder rein rot, während in der zweiten 0·10 cm^3 mehr Harn enthaltenden die Flüssigkeit grün respektive der Kupferoxydulniederschlag grüngelb oder dunkelrot ist, so war die bei der ersten Probe verwendete Harnmenge gerade ausreichend, um die Fehling'sche Lösung zu reduzieren.

Eine ganz farblose Flüssigkeit darf man hier infolge des im Überschusse zugesetzten Urans nicht erwarten. Man muß die Proben genügend erhitzen, denn bei zu schwachem Erhitzen würde sich das Kupferoxydul schwerer absetzen. Da wir mit stark verdünnten Lösungen arbeiten, so ist es nicht möglich, kleinste Mengen nicht reduzierten Kupferoxydes der Färbung nach deutlich zu erkennen, dagegen ist die Reaktion kleinster Mengen überschüssigen Harnzuckers eine sehr deutliche.

Hat man diese gefunden und gibt dann eine um 0·10 cm^3 geringere Harnmenge (d. h. unseres fünf- bis sieben- und zehnfach verdünnten Harnes) diese Reaktion nicht mehr, so war eben diese letzte Harnmenge die richtige.

Der Niederschlag von Kupferoxydul setzt sich aber nur dann in kurzer Zeit (einige Minuten) vollständig zu Boden, wenn verhältnismäßig zuckerreiche Harne (über 15‰) zur Verwendung kommen, d. h. wenn man mit kleinen Harnvolumina arbeitet, so daß das Verhältnis Harn zu Fehling'scher Lösung die Proportion 2 : 6 nicht überschreitet.

Handelt es sich um zuckerärmere Harne (unter 15‰), so daß man schon größere Harnvolumina verwenden muß, so setzt sich das Kupferoxydul schwerer, respektive langsamer ab. Gerade dieses langsame Absetzen kann uns bei der Ausführung der Vorprobe einen Fingerzeig geben, daß wir es mit einem solchen zuckerärmeren Harn zu tun haben.

Von Harnen unter 10‰ werden wir weiter unten sprechen. Hier ein Beispiel des Verlaufes der Probe bei einem Zuckergehalte zwischen 15 und 10‰.

Ich nehme zum Ausgangspunkte meiner Vorprobe an, der vorliegende Harn enthalte $15^0/_{00}$ Zucker, und setze dem entsprechend zu den 6 *cm*³ Fehling'scher Lösung 4 *cm*³ unseres geklärten und verdünnten Harnes, dann zwei bis drei Tropfen Uranlösung und etwas Wasser (5 *cm*³) zu. Setzt sich jetzt nach dem Aufkochen das gebildete Kupferoxydul nur langsam zu Boden, d. h. kann ich nicht nach einigen Minuten schon die Bildung einer klaren, farblosen respektive schwach gelblichen Flüssigkeitssäule konstatieren, so kann ich schon daraus schließen, daß meine Harnmenge zur Reduktion des vorhandenen Kupfers nicht ausreichend war (der Harn war zuckerärmer), ohne daß ich erst das Absetzen des Niederschlages abwarten müßte. Die ganze Probe hat dann durch das suspendierte Kupferoxydul eine rotgelbe Färbung. Nach dem Absetzen des Niederschlages würde sich allerdings eine blaue Flüssigkeitssäule bilden, die mir das Vorhandensein nicht reduzierten Kupferoxydes deutlich anzeigte, aber es wäre zu zeitraubend, das abzuwarten. Es wird sich jetzt empfehlen, zu derselben Probe von dem verdünnten und geklärten Harn weiter zuzusetzen (vielleicht ein jedesmal ein $^1/_2$ *cm*³), nach jedem Zusetzen wieder aufzukochen, bis man eine deutliche Reaktion überschüssigen Zuckers erhält (dunkelgrüne Farbe der ganzen Probe durch die Reduktion des Urans).

Durch die letzten zwei Proben haben wir die Grenzen unserer Zuckerbestimmung auf zirka $1^0/_{00}$ eingeengt (sicherer kommt man zum Ziele, wenn man gleichzeitig zwei Proben ausführt).

Bei Harnen mit größerem Zuckergehalte setzten wir bei den Vorproben kein Uran zum geklärten Harn zu. Ein Maßstab zur Beurteilung lag in der Entstehung einer farblosen Flüssigkeit. Das Kupferoxydul setzte sich dort schnell ab. Bei den hier in Rede stehenden zuckerärmeren Harnen dagegen verwenden wir das Auftreten überschüssigen Harnzuckers respektive die Reduktion eigens zugesetzten Urans durch denselben als Endreaktion, so wie wir dies schon bei der genauen Ausführung der Probe bei zuckerreichen Harnen getan haben.

Um die genaue Zuckermenge zu erfahren und um die Reduktion unterhalb der Siedehitze durchzuführen, verdünnen wir unseren Harn auf das Fünffache, geben in zwei Reagenz-

gläser mit je 6 cm^3 Fehling'scher Lösung zwei verschiedene, der Vorprobe entsprechende Harnmengen und hinterher zwei bis drei Tropfen Uranlösung und erhitzen fast zum Kochen. Zur Beurteilung warten wir nur so lange (einige Minuten), bis sich der Niederschlag so weit abgesetzt hat, daß wir aus seiner Farbe einen Schluß ziehen können. Ein grüngelber Niederschlag bedeutet Zuckerüberschuß, ein rotgelber die richtige Harnmenge, wenn sie von der zur Entstehung eines grüngelben Niederschlages verbrauchten um nicht mehr als 0·20 cm^3 differiert.

Ist der Harn noch zuckerärmer, unter 10‰, so zwar, daß wir zur Reduktion von 6 cm^3 Fehling'scher Lösung mehr als 3 cm^3 Harn brauchen, so sind folgende Punkte in Betracht zu ziehen:

1. Beim Kochen eines solchen Harnes mit Fehling'scher Lösung entwickelt sich Ammoniak, welches einen Teil des reduzierten Kupferoxyduls auflöst. Dieses gelöste Kupferoxydul wird an der Oberfläche der Flüssigkeitssäule durch den Sauerstoff der Luft wieder oxydiert. Die Folge ist eine an der Oberfläche sich bildende blaue Schichte.

War nun die verwendete Harnmenge zur Reduktion der Fehling'schen Lösung ausreichend, so bildet sich unter dieser obersten blauen Schichte eine rein rotgelbe Flüssigkeitssäule als Ausdruck der Reduktion sämtlichen vorhandenen Kupferoxydes.

Hatte die Harnmenge zur Reduktion des vorhandenen Kupferoxydes nicht genügt, so wird die bläuliche Farbe der Lösung durch das suspendierte rotgelbe Kupferoxydul durchschlagen, um so stärker, je weiter wir von der ausreichenden Harnmenge entfernt waren. Natürlich wird diese bläuliche Farbe der Flüssigkeitssäule ohne deutliche Grenze in die der oben erwähnten obersten Schichte übergehen.

Einen Überschuß an Harn respektive an Zucker endlich erkennen wir an der schon mehrmals erwähnten durch Reduktion des Urans bedingten dunkelgrünen Färbung der Mischung.

Dazu ist noch eines zu bemerken.

Bei Harnen mit sinkendem Zuckergehalte wird die Flüssigkeitssäule nach ungenügendem Harnzusatze keine rein bläuliche Farbe darbieten, sondern wird infolge der notwendiger-

weise verwendeten größeren Harnmenge mehr ins Grünliche hinüberspielen. Diese gelbgrüne Färbung ist nicht zu verwechseln mit der durch Uranreduktion bedingten dunkelgrünen. Man hat nur zu bedenken, daß die letztere erst nach Reduktion sämtlichen Kupferoxydes eintritt, d. h. nachdem die Probe eine deutliche rotgelbe Färbung schon geboten hatte. In diesem Falle wird eine Zugabe weiterer Harnmenge diese grüne Farbe noch stärker akzentuieren, im andern schließlich doch ein Auftreten rotgelber Farbe hervorrufen.

2. Sinkt der Zuckergehalt des Harnes unter 6‰, d. h. muß ich Volumina von 5 und mehr Kubikzentimeter Harn zur Reduktion der 6 cm^3 Fehling'schen Lösung verwenden, so kommt die dunkelgrüne Endreaktion durch Reduktion des Urans überhaupt nicht mehr zu stande. Denn Bedingung für ihr Eintreten ist ein gewisser Alkalinitätsgrad der Flüssigkeit und dieser ist in unserem Falle durch den Zusatz großer Harnmengen beträchtlich herabgesetzt. Man könnte sich dadurch helfen, daß man die Mischung durch Zusatz von Lauge alkalischer macht. Am besten geschieht dies durch Tabletten von Natriumhydrat. Je größer die verwendete Harnmenge, desto mehr Alkali muß man natürlich zusetzen. Für Harne mit zirka 5‰ werden etwa 0·40 Natriumhydrat genügen.

In Fällen von minimalstem Zuckergehalte, bis 2‰ hinauf, gelingt es aber auch durch Alkalizusatz nicht mehr, eine Endreaktion zu stande zu bringen. Schon die gelbgrünliche Farbe des Harn-Fehling-Gemisches und das Nichtausscheidenwollen von Kupferoxydul deuten uns an, daß wir es mit einem solchen Harn zu tun haben.

Wir empfehlen deshalb den Zusatz von Alkali für die Praxis überhaupt nicht. Viel besser hat sich uns folgender einfacher Kunstgriff bewährt: Sind wir durch sukzessiven Harnzusatz zu unserer Vorprobe, ohne eine Endreaktion auf überschüssigen Zucker erhalten zu haben, zu einem solchen Harnverbrauch gekommen (über 5 cm^3), der uns einen Zuckergehalt von unter 6‰ anzeigt, so wissen wir nach dem oben Gesagten, daß wir eine solche auch nicht mehr zu erwarten haben. Wir wissen aber auch, daß unser Zuckergehalt unter 6‰ steht. Wir nehmen nun 40 cm^3 unseres geklärten und (1:1) verdünnten

Harnes und setzen 0·30 *g* Traubenzucker zu, d. h. wir schaffen uns künstlich einen Harn von sicher mehr als 15‰ Zuckergehalt. Diese Mischung verwenden wir nun zur genauen Bestimmung des Zuckergehaltes nach den zu Anfang gegebenen Regeln.

Aber auch dann, wenn wir in der Vorprobe durch Eintreten der Uranreduktion einen Zuckergehalt zwischen 10‰ und 6‰ feststellen konnten, wird es sich empfehlen, zur genauen Ausführung der Probe durch Zusatz von Traubenzucker den Harn auf einen Zuckergehalt von über 15‰ zu bringen. Wir werden damit günstige Bedingungen für das schnelle Absetzen des Kupferoxyduls schaffen und die störende Wirkung des Ammoniaks ausschalten. Von der gefundenen wird die zugesetzte Zuckermenge abgezogen.

Die Berechnung des Zuckergehaltes bietet keine Schwierigkeiten. Wir verwenden immer die gleiche Menge Fehling'scher Lösung, nämlich 6 cm^3. Zur vollständigen Reduktion des in dieser Menge enthaltenen Kupferoxydes sind 0·03 *g* Zucker nötig.

Die bei der Probe gefundene ausreichende Harnmenge enthält demnach 0·03 *g* Zucker. Anschließend gebe ich noch eine Tabelle der Promillezahlen des Zuckergehaltes, welche der bei der Probe verbrauchten Harnmenge entsprechen.

Zur Reduktion verbrauchte Harnmenge in Kubikzentimetern	Zuckergehalt in 1000 cm^3	Zur Reduktion verbrauchte Harnmenge in Kubikzentimetern	Zuckergehalt in 1000 cm^3
0·40	75 *g*	1·60	18·7 *g*
0·45	66·6	1·70	17·6
0·50	60	1·80	16·6
0·55	54·5	1·90	15·8
0·60	50	2	15
0·65	46	2·10	14
0·70	42·8	2·20	13·6
0·75	40	2·30	13·1
0·80	37·5	2·40	12·5
0·85	35·2	2·50	12
0·90	33·3	2·60	11·5
0·95	31·5	2·70	11·1
1	30	2·80	10·7
1·10	27·2	2·90	10·3
1·20	25	3	10
1·30	23		
1·40	21·4		
1·50	20		

Die Methode habe ich in einer Reihe von Versuchen an zuckerfreien Harnen, zu denen eine bekannte Zuckermenge zugesetzt wurde, geprüft. Ich konnte immer mit Sicherheit die kleinsten Zuckermengen quantitativ bestimmen.

Die Methode, auf Harne Zuckerkranker angewendet, hat dieselben befriedigenden, durch Polarisation kontrollierten Ergebnisse geliefert.

Ich habe noch die Eigenschaft des Urans als Harnkonservierungsmittel hervorzuheben. Nach wochenlangem Stehen verlor so behandelter Harn nichts von seinem Zuckergehalt und eignete sich noch zur Analyse.

Ein anderer Vorteil der Methode ist, daß durch den Uranzusatz die Harnfarbstoffe und eventuell vorhandenes Eiweiß ausgefällt werden. Dadurch wird das Kochen des Harnes zur Entfernung von Eiweiß überflüssig.

Über das Schmelzdiagramm von Anthracen-Pikrinsäuregemischen

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Dezember 1904.)

Gelegentlich der Mitteilung meiner Untersuchungen »über das Schmelzen dissozierender Stoffe und deren Dissoziationsgrad in der Schmelze«[1] hatte ich über das Schmelzdiagramm von Naphthalin-Pikrinsäuregemischen berichtet.

Der der Verbindung dieser beiden Stoffe angehörige Teil des Schmelzdiagrammes macht etwa neun Zehntel des gesamten Schmelzdiagrammes aus und zeigt ein wohlausgeprägtes, wenn auch merklich abgeflachtes Maximum.

Es wäre nun zu erwarten gewesen, daß beim Ersatz von Naphthalin durch Anthracen also das Schmelzdiagramm von Anthracen-Pikrinsäuregemischen einen ähnlichen Verlauf nehmen würde, wie das Diagramm von Naphthalin-Pikrinsäuregemischen, zumal von R. Behrend[2] die Existenz einer Verbindung aus äquimolekularen Mengen Anthracen und Pikrinsäure durch Löslichkeitsmessungen in alkoholischer Lösung erwiesen worden war. Das Schmelzdiagramm wurde nach der bekannten, von mir in oben zitierter Arbeit angegebenen Weise aufgenommen. Bemerkt sei nur, daß die Gleichgewichtstemperatur zwischen der festen und flüssigen Phase infolge

[1] Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Klasse; Bd. CXIII. Abt. II b. Juli 1904.

[2] Zeitsch. f. phys. Chem., *15.* 183 (1894).

der dunkelblutroten Farbe der Schmelze schwer genauer als höchstens innerhalb eines Grades zu ermitteln war. Die folgeden Tabellen geben die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle I.

Lösungsgleichgewicht zwischen Pikrinsäure-Anthracengemischen.

a) Zusatz von Anthracen zu Pikrinsäure.

α) Menge Pikrinsäure: 14·664 *g*.

Zusatz von Anthracen	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Molekülprozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	122·5
0·141	99·0	98·7	120·5
0·346	97·55	96·8	119·0
0·938	94·0	92·4	114·5
1·417	91·22	89·0	112·0
2·317	86·3	83·1	114·0
3·507	80·7	76·5	125·0
5·880	71·4	66·0	136·0
7·537	66·7	60·8	139·0
8·668	62·8	56·8	141·0
9·832	59·8	53·7	147·0
10·936	57·3	51·1	151·0

β) Menge Pikrinsäure: 8·841 *g*.

Zusatz von Anthracen	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Molekülprozente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	122·5
2·094	81·1	77·0	126·0
2·976	75·2	70·2	132·0
3·823	69·9	64·4	136·0
4·998	64·1	58·1	142·0
6·230	56·3	50·0	152·5

b) Zusatz von Anthracen zu einem äquimolekularen Gemenge von Pikrinsäure und Anthracen.

Menge dieses Gemisches: 12·735 *g*.

Zusatz von Anthracen	Gewichts-prozente Pikrinsäure	Molekül-prozente Pikrinsäure	Schmelz-punkt
0·000	56·2	50·0	152·5
0·119	55·8	49·5	153·0
0·407	54·56	48·2	155·0
0·745	53·2	46·9	157·0
1·128	51·7	45·4	159·5
2·146	48·2	42·0	164·0
3·519	44·1	38·0	169·0
6·839	36·6	31·0	177·0

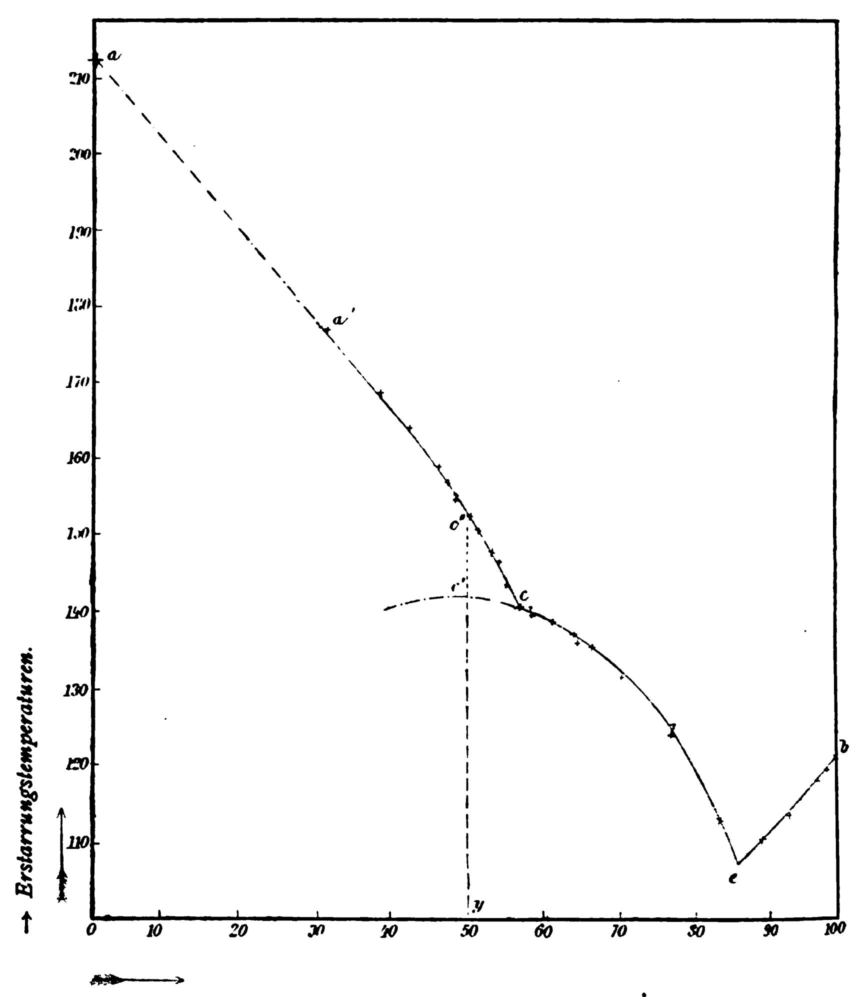
c) Zusatz von Pikrinsäure zu einem äquimolekularen Gemenge von Pikrinsäure und Anthracen.

Menge dieses Gemisches: 12·589 *g*.

Zusatz von Pikrinsäure	Gewichts-prozente Pikrinsäure	Molekül-prozente Pikrinsäure	Schmelz-punkt
0·000	56·2	50·0	153·0
0·916	59·1	52·9	148·0
1·685	60·7	54·6	144·0
2·705	63·8	57·9	140·5
5·232	72·9	69·2	133·0

Wie aus der beistehenden Erstarrungskurve von Anthracen-Pikrinsäuregemischen ersichtlich ist, gibt sich jedoch die Existenz der Verbindung von äquimolekularen Mengen Pikrinsäure-Anthracen nicht durch ein scharf ausgeprägtes Maximum,

sondern nur durch einen deutlichen Knick c in der Schmelzkurve zu erkennen.



Erstarrungskurve von Pikrinsäure-Anthracengemischen.

Wir haben hier einen der Fälle vor uns, in denen die Verbindung von 50 Molekülprozenten Anthracen und 50 Molekülprozenten Pikrinsäure — in der Figur durch die Ordinate $c''c'y$ gekennzeichnet — unter innerem Zerfall schmilzt, aber nicht die

Verbindung selbst, sondern eine ihrer durch Dissoziation im Schmelzen gebildete Komponente, in diesem Falle Anthracen, als Lösungsmittel fungiert, in welchem die andere Komponente, Pikrinsäure sowohl als auch die undissoziiert gebliebene Verbindung Pikrinsäure-Anthracen, schmelzpunkterniedrigend wirken.

Kurz, wir befinden uns, wenn wir den Schmelzpunkt eines Gemenges von 50 Molekülprozenten Anthracen und 50 Molekülprozenten Pikrinsäure betrachten, bereits auf der Löslichkeitskurve ac des reinen Anthracens, die die Schmelzlinie der Verbindung Pikrinsäure-Anthracen ce im Punkte c schneidet. Es ist der Punkt c gewissermaßen zugleich eutektischer Punkt zwischen reinem Anthracen und der Verbindung, während e den eutektischen Punkt zwischen Verbindung und reiner Pikrinsäure vorstellt.

Der Schmelzpunkt c'' der reinen Verbindung Pikrinsäure-Anthracen erscheint aber nach oben Gesagtem infolge Schmelzens unter innerem Zerfall erhöht, und zwar um einen Betrag, der annähernd dem Stück $c'c''$ entspricht.

Von Sakur war auf der diesjährigen Naturforscherversammlung in Breslau ein analoger Fall mitgeteilt worden: Die Existenz einer Verbindung zweier Metalle gab sich durch einen Knick im Schmelzdiagramm zu erkennen und dürfte diese Verbindung, nach Potentialmessungen zu schließen, teilweise in ihre Komponenten zerfallen sein.

Ich möchte hier nur kurz darauf hinweisen, daß es möglich ist, sich auch in solchen Fällen über den Dissoziationsgrad der betreffenden Verbindung nach der von mir a. a. O. mitgeteilten Methode zu informieren. Man braucht nur den der Verbindung, im besprochenen Falle, Pikrinsäure-Anthracen, angehörigen Teil des Schmelzdiagrammes bis zur Ordinate, die einer Zusammensetzung von je 50 Molekülprozenten Anthracen und Pikrinsäure entspricht, d. i. bis $c'c''y$ zu verlängern. Aus diesem nunmehr vervollständigten Schmelzdiagramm von 100 Molekülprozenten der Verbindung Pikrinsäure-Anthracen einerseits, 100 Molekülprozenten Pikrinsäure andrerseits, kann man dann durch Vergleich mit den thoretisch berechneten Kurven den Dissoziationsgrad der Verbindung ermitteln.

Der Fehler, der bei der Extrapolation des Stückes $c'c$ gemacht werden kann, ist, sofern der Knickpunkt e nicht allzuweit von der Ordinate $c'c''y$ entfernt ist, keinesfalls sehr groß, da ja, wie wir wissen, der anfängliche Teil der Schmelzlinie parallel zur Abszissenachse verläuft und sich erst im weiteren Verlauf gegen dieselbe neigt. Dieser weitere Teil aber von c gegen e ist tatsächlich experimentell festgelegt.

Untersuchungen über die Thermalquellen von Wiesbaden und deren Radioaktivität.

(I. Mitteilung)

von

Ferdinand Henrich,

Privatdozent an der Universität Graz.

(Mit 6 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1904.)

Inhalt: Geologisches. Die Quellenspalte. Der Faulbrunnen und seine Beziehung zu den Thermalquellen. — I. Die Gase. Entnahme und Analyse der Gase. Nachweis ihrer Radioaktivität, *a)* auf photographischem, *b)* auf elektrometrischem Wege. Vorhandensein einer Emanation. Apparat zur Entfernung des Stickstoffs aus dem Gasgemisch. Spektrum des von Stickstoff befreiten Gases. — II. Das Wasser und eine Methode zur Bestimmung seiner Radioaktivität. — III. Die Sinter und der Rückstand des Wassers. Eigenart der Sinterbildung. Radioaktivität der Sinter.

Geologisches. Wiesbaden liegt auf der Grenzscheide zwischen dem sogenannten Mainzer Becken und dem Taunusgebirge. Beide gehören völlig verschiedenen geologischen Epochen an. Während man die Taunusgesteine der paläozoischen, speziell unterdevonischen Formation zurechnet, stammen die Ablagerungen des Mainzer Beckens aus der Tertiärzeit.

Die Schichten der Taunusgesteine sind nicht mehr horizontal gelagert, sondern so aufgerichtet, daß sie in der Regel mit 60 bis 90° gegen Norden einfallen. Das Streichen geht parallel mit dem Kamme des Gebirges, also vom Niederwald nach dem Feldberg, d. i. von WSW nach ONO. In der näheren Umgebung Wiesbadens zeigen die Taunusgesteine bedeutende Abweichungen von der normalen Streichrichtung. Vermutlich

fanden bei der Bildung des Wiesbadener Kesseltales starke Störungen der schon aufgerichteten Taunusschichten statt. Im Norden und Nordwesten der Stadt stehen die Serizitgneise an, weiter entfernt folgen die Serizitschiefer und den Kamm des Gebirges bildet der Taunusquarzit (Grauwacke). An der Grenze zwischen Schiefern und Quarzit entspringen die Bäche und viele Quellen der näheren Umgebung Wiesbadens.

Von den Quarzitzügen sind die Quarzgänge des Taunus wohl zu unterscheiden. Es ist geradezu charakteristisch für das Taunusgebirge, daß es sehr häufig von Quarzgängen und -bändern durchsetzt ist. Sie finden sich von winziger Größe bis zu der bedeutenden Mächtigkeit von 20 bis 25 *m*. Die größten Quarzgänge sind bei Georgenborn, am Neroberg und dem Dorfe Naurod entblößt. Während der erste und der dritte einige Stunden von Wiesbaden entfernt sind, erstreckt sich der mittlere bis in die Stadt hinein. Er streicht mit *h* $10^3/_8$ von NW nach SO und 67° westlichem Einfallen und geht mehrfach unterbrochen und verschoben vom Neroberg durch den schon von den Bauten der Stadt bedeckten Röderberg. Ganz in der Nähe der Thermalquellen ist er mehrfach bloßgelegt worden und die meisten der Thermalquellen treten in einem sandigen Quarzkiesboden zu Tage, der, wie es scheint, denselben Quarz enthält, aus dem der Gang besteht. Dieser Quarzgang ist es, der nach Fridolin Sandberger's Ansicht die Verwerfungsspalte ausfüllt, an deren Ostseite die Wiesbadener Thermalquellen austreten. Ganz dürfte das nicht stimmen, denn man hat den Quarzgang in der Nähe der Schützenhofquelle nur in einer Mächtigkeit von 2 *m* aufgedeckt, während die Längslinie des Thermalquellengebietes 400 *m* beträgt.

Noch ist ein Basaltvorkommen zu erwähnen, das sich an verschiedenen Stellen in der Nähe Wiesbadens zeigt. Es tritt in einer Entfernung von 2 bis 3 Stunden von der Stadt besonders bei Naurod zu Tage, wurde in geringerer Mächtigkeit aber auch in Sonnenberg (eine Stunde von Wiesbaden) etc. beobachtet. Verschiedentlich wurde auf einen möglichen Zusammenhang zwischen Thermen und Basalt hingewiesen.

Die Tertiärschichten des Mainzer Beckens liegen über dem Niveau des Thermalquellengebietes und alles deutet darauf

hin, daß die heißen Quellen aus dem mit Quarz durchsetzten Serizitgneis hervortreten. Letzterer ist aber im Thermalquellengebiet von einer bereits sehr starken Sinterschicht überlagert.

Da sowohl die Thermal- wie auch viele Süßwasserquellen in und um Wiesbaden stark radioaktiv sind, lag es nahe, zu prüfen, ob diese Eigenschaft ihnen von den Gesteinen, mit denen sie in Berührung kommen, mitgeteilt wird. Zuerst prüfte ich den Basalt, weil er wohl aus der größten Tiefe stammt; aber eine Probe, die vor etwa drei Monaten in dem Basaltbruch von Naurod von der Hauptmasse abgebrochen wurde, erwies sich als völlig inaktiv. Möglich, daß die Wiesbadener Thermalquellen ihre Wärme dem Basalt verdanken, die Radioaktivität scheint nicht daher zu stammen. Auch Serizitgneis, Phyllite, Gangquarz und tertiärer Sandstein wirkten nicht auf das Elektroskop. Es sollen indessen noch mehr Gesteinsproben, besonders solche aus der Nähe der Quellen geprüft werden.

Die Hauptthermalquellen Wiesbadens sind der Kochbrunnen (mit 68·7° C. und 367 *l* in einer Minute), die Adlerquelle (mit 64·4° C. und 147 *l* in einer Minute) und die Quelle des Schützenhofs (49·2° und 180 *l* in einer Minute). Diese drei Quellen liefern in einer Minute mehr Wasser als alle übrigen zusammen, die in der gleichen Zeit 647 *t* auswerfen. Es ist gewiß kein Zufall, daß die drei Hauptquellen genau in einer geraden Linie liegen, die eine Richtung von SW nach NO hat und ziemlich genau mit dem Streichen der Taunusschichten parallel läuft. Auf dieser Linie liegen aber noch zwei andere Thermalquellen, nämlich die des Hôtels zum »Spiegel« (mit 66·2° und 67 *l* in einer Minute), ganz in der Nähe des Kochbrunnens und die unbedeutende des »goldenen Brunnens« (64° C. und 7 *l* in einer Minute), unmittelbar bei der Adlerquelle.

Alle diese Quellen liegen auch in beinahe derselben Höhe über dem Amsterdamer Pegel, während die sämtlichen anderen in tieferem Niveau entspringen.

Die größte Entfernung jener Geraden von dem Kochbrunnen zur Schützenhofquelle beträgt 400 *m*. Verlängert man sie nach Südwesten, so schneidet sie in einer Entfernung

von zirka 700 *m* den Faulbrunnen,[1] eine Halbtherme von 14° C. Diese Quelle enthält dieselben chemischen Bestandteile wie die Thermalquellen, nur in wesentlich geringerer Menge.[2] E. Winter, der beste Kenner der Wiesbadener Quellen in technischer Hinsicht, hat deswegen die Vermutung ausgesprochen, daß der Faulbrunnen »an einer Stelle der Felsenspalte entspringt, welche von den Kieslagern des Wellritzbaches überdeckt ist und mit den weiter oberhalb gelegenen Kieslagern in Verbindung steht. Letztere führen süßes Wasser und mengen sich mit den Thermalwassern«.[3]

Dem stand aber die Tatsache entgegen, daß das Faulbrunnenwasser sich von dem der Thermalquellen durch einen deutlichen Geruch und Geschmack nach Schwefelwasserstoff unterscheidet. Die Menge desselben ist freilich so gering, daß sie quantitativ nicht hat bestimmt werden können. Auch die heißen Quellen enthalten nach den Angaben von H. und R. Fresenius Schwefelwasserstoff »in unwägbaren Spuren«;[4] in ihrem Geschmack und Geruch erinnern sie aber nicht entfernt so deutlich an jenes Gas wie der Faulbrunnen.

Wie ist es nun möglich, daß ein verdünntes Thermalwasser bei viel niedrigerer Temperatur stärker nach Schwefelwasserstoff riechen und schmecken, also offenbar mehr Schwefelwasserstoff enthalten kann als ein unverdünntes? Es wäre freilich denkbar, daß der viel schwächere Geruch und Geschmack des Thermalquellenwassers nach Schwefelwasserstoff von einem Überwiegen der Kohlensäure herrühre, die selbst stark auf Nase und Zunge wirkend, jenen gewissermaßen verdeckt. Aber das Faulbrunnenwasser enthält etwa

---

[1] In älteren Schriften über Wiesbaden findet man angegeben, daß in der Nähe der Stelle, wo der Faulbrunnen ausläuft, mehrere Quellenausbrüche waren. Dieselben sind aber jetzt so überbaut, daß man nicht mehr an sie gelangen kann.

[2] W. d'Orville und W. Kalle, Analyse der Faulbrunnenquelle zu Wiesbaden. Jahrb. des Vereins für Naturk. im Herzogtum Nassau, 1857.

[3] E. Winter, Die Thermalquellen Wiesbadens in technischer Beziehung. München, Ackermann, 1880, p. 16.

[4] Jahrbücher des Vereins für Naturkunde, 1886, p. 14 und 44, sowie 1897.

dieselbe Menge freier Kohlensäure wie das Wasser der heißen Quellen.[1]

Darum glaubte man, daß das Plus an Schwefelwasserstoff im Faulbrunnenwasser von der Zersetzung des Moorbodens des Wellritztales, in dem die Quelle entspringt, oder von organischen Abwässern der nahen Kaserne herrühre, eine Annahme, die aber nach Untersuchungen von d'Orville und Kalle[2] wenig Wahrscheinlichkeit hat. Auch E. Winter[3] glaubt, daß der Schwefelwasserstoffgehalt allen unseren Thermalquellen zukommt.

So lange man die Menge des Schwefelwasserstoffs im Thermalwasser betrachtet, ist der höhere Gehalt des Faulbrunnens im Vergleich zu den Thermen allerdings kaum zu erklären.[4] Mit dem Wasser treten aber auch stets Gase aus den heißen Quellen aus und als ich diese auf Schwefelwasserstoff untersuchte, war es mir ein Leichtes, ihn nachzuweisen. Wenn man einen kräftigen Strom der Gase des Kochbrunnens, der Adler- und Schützenhofquelle durch Metalllösungen leitet, werden bereits nach wenigen Stunden wägbare Mengen von Schwefelmetall gefällt, aus dem ich Schwefel abscheiden und anzünden konnte.

Nun ist es ohneweiters begreiflich, daß der Schwefelwasserstoff jener Gase, die dazu in jener Gegend wesentlich ärmer an Kohlensäure sind als im Kochbrunnen, von verdünntem und kaltem Thermalwasser stärker absorbiert wird als von dem nicht oder wenig verdünnten der heißen Quellen. Leider läßt sich ein einwandfreier experimenteller Nachweis hiefür nicht mehr erbringen, da die ursprünglichen Austrittsstellen des Faulbrunnens völlig zugebaut sind. Das süße Wasser des Wellritztales hat jedenfalls weder Geschmack und Geruch noch einen ähnlichen Salzgehalt wie der Faulbrunnen.

[1] R. Fresenius, Jahrb. des nassauischen Vereins für Naturkunde, p. 21.

[2] L. c. p. 1 und 2.

[3] L. c. p. 16.

[4] Eine chemische Bindung ist auch nicht wahrscheinlich und ist schwer zu diskutieren.



Das Quellengebiet des Kochbrunnens und der Adlerquelle wird durch große gemauerte Bassins umschlossen. Dampfend sprudelt das Wasser aus diesen Becken hervor, so daß man glaubt, es siede. Das ist indessen nicht der Fall, denn die Temperatur des Kochbrunnens beträgt 68·8° C., die der Adlerquelle 64·4° C. Die wallende Bewegung wird vielmehr durch aufsteigende Gase verursacht, welche man vermittels eines übergestülpten Trichters ableiten kann.

Da diese Gase überall da heraustreten, wo auch das Wasser emporsprudelt und sich in senkrechter Richtung nach oben bewegen, so projizieren sie gewissermaßen ein Bild der Ausbruchstelle auf den Quellenspiegel. Im Kochbrunnen freilich tritt der Hauptgasstrom in einem kleineren, seitlich eingebauten Bassin aus und wird durch ein Rohr nach der Mitte des Bassins geleitet. An der Adlerquelle aber hat Kunst den natürlichen Quellenausbruch noch nicht verändert und hoffentlich bleibt dies interessante Naturschauspiel auch fernerhin so erhalten, wie es ist.

Das Bassin der Adlerquelle hat die Form eines länglichen Sechseckes. Faßt man die Stellen, wo das Gas heraussprudelt, näher ins Auge, so bemerkt man, daß es unter den vielen oft drei und mehr Stellen gibt, die genau oder fast genau in einer geraden Linie liegen. Die längste der so konstruierten Linien fällt ziemlich genau in die Richtung der großen Verwerfungsspalte, von der oben die Rede war. In dem folgenden Bilde, das keineswegs Anspruch auf absolute Richtigkeit machen kann, ist der durch das Gas projizierte Quellenausbruch dargestellt. Die Punkte bedeuten die Austrittsstellen des Gases (siehe Fig. 1).

Es ist nicht unmöglich, daß sich früher da Spalten und Risse befanden, wo jetzt Gas und Wasser aus jenen Löchern, die in einer Linie liegen, hervorsprudelt. Damals quoll es wohl auch reichlicher hervor als jetzt. Allmählich aber versinterten die Spalten so, daß nur noch Löcher übrig blieben.

Die natürlichen Quellenausbrüche der Schützenhofquelle wurden durch seitliche Zuflußkanälchen auf einen kleinen Raum konzentriert und so quillt jetzt das Wasser aus einer großen Sandsteinschale.

Schon früh haben die heißen Quellen Wiesbadens das Interesse der Chemiker erregt. Bereits im Jahre 1800 gibt G. H. Ritter in seinen »Denkwürdigkeiten der Stadt Wiesbaden«, p. 20 ff., eine qualitative und p. 209 ff. eine quantitative Analyse der »reichhaltigsten Quelle« Wiesbadens, also ohne Zweifel des Kochbrunnens. Außer Kochsalz wies er Chlorcalcium, Chlormagnesium, schwefelsaures Natron, Calciumsulfat, kohlensaures Eisen und freie Kohlensäure nach. Drei Jahre später zeigte er, daß das Wasser auch Stickgas enthält.

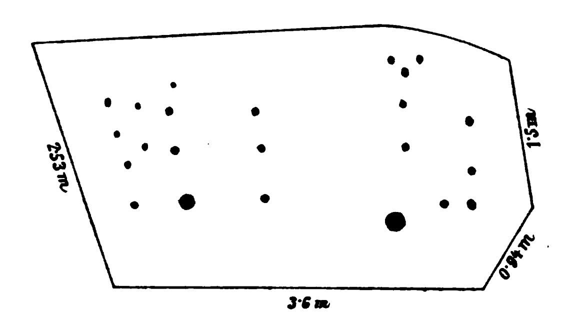


Fig. 1.

Im Jahre 1820 wurde der Kochbrunnen von Lade sen., 1822 und 1838 von Kastner, dem Lehrer Liebig's, 1839 von Jung, 1847 von Fiquier und Mialhe und Lade jun. untersucht, bis 1849 Remigius Fresenius seine Analysen der Thermalquellen mit der Untersuchung des Kochbrunnens begann. Von ihm, seinem Sohne Heinrich und mehreren Schülern wurden in den Jahren 1849 bis 1896 die meisten Wiesbadener Thermalquellen nach einheitlichen Methoden analysiert, wobei natürlich das Hauptgewicht auf das Wasser gelegt wurde. Augenblicklich sind die Herren Grünhut und Hintz im Fresenius'schen Laboratorium damit beschäftigt, das Kochbrunnenwasser von neuem zu analysieren. Darum wurde das Wasser bei der folgenden Untersuchung nur so weit als unbedingt notwendig war, berücksichtigt.

Bereits im Frühjahr dieses Jahres fand ich, daß besonders die Gase der Wiesbadener Thermalquellen stark radioaktiv

sind.[1] Inzwischen wurde festgestellt, daß auch das Wasser und die Sinter bedeutende Aktivität besitzen. Die Beschäftigung mit den Gasen hat nun eine Reihe bisher noch unbekannter chemischer Einzelheiten ergeben, die im folgenden zuerst mitgeteilt werden.

I. Die Gase.

Entnahme der Gase. Die Quellenbassins des Kochbrunnens und der Adlerquelle sind viele Quadratmeter groß und der Quellenspiegel liegt ziemlich tief. Die Austrittsstellen des Gases sind außerdem nicht sehr nahe den etwa 1 *m* hohen Umzäunungen. Darum war die Gasentnahme in der üblichen Weise nicht möglich. Ich legte zunächst eine starke Latte so über das Gitter, daß sie in die Richtung eines Sprudels fiel. Dann wurde ein Senkel über die Latte gelegt und der Ort des Sprudels bestimmt. Nachdem die Lage der Schnur auf der Latte markiert und letztere festgebunden war, wurde der Senkel entfernt und in seine Lage ein Trichter gebracht, der mit einem Bleiringe beschwert war. Oben besaß der Trichter eine aus Glasröhren und Schlauch bestehende Ableitung. Als der Trichter den Sprudel bedeckte, war bald ein kräftiger Gasstrom an der Ableitung zu bemerken.

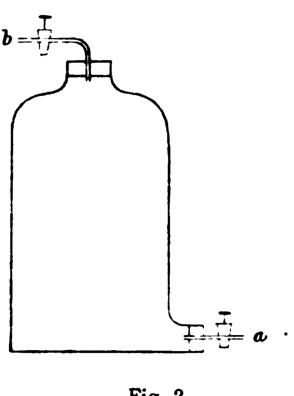


Fig. 2.

Als Gasometer benützte ich zweifach tubulierte Glasflaschen von 5 *l* Inhalt und beistehender Form (Fig. 2).

Oben und unten sind die Tuben durch Gummistopfen mit Glas- oder Messinghähnen verschlossen. Vor dem Versuch wird ein solcher Gasometer mit Wasser angefüllt, dann *b* mit der Gasquelle verbunden und *a* vorsichtig geöffnet. Je nach der

[1] Chemiker-Zeitung, 1904, p. 575.

Stärke des Sprudels dringt das Gas von oben nach unten mehr oder weniger rasch in die Flasche ein.

Später erwies es sich als zweckmäßig, das Gas schon an der Quelle möglichst von der Kohlensäure zu befreien. Darum wurde ein System von drei dreifach tubulierten Woolf'schen Flaschen, die zusammen einen Inhalt von etwa 2 *l* hatten, an den Gas entsendenden Trichter angeschlossen. Zunächst wurde das Gas durch die leeren Flaschen geleitet, bis die Luft verdrängt war, dann durch den dritten Tubus Kalilauge (2 : 3) bis mindestens zu drei Viertel Höhe der Waschflasche eingefüllt und der Tubus gut verstopft. Nun war es freilich nötig, das Gas anzusaugen und dies geschah dadurch, daß bei *a* das Wasser abgesaugt wurde. Wo eine Wasserleitung in der Nähe war, benützte ich natürlich eine Wasserluftpumpe, wo aber Wasserhähne in der Nähe der Quellen fehlten, wurde eine jener kleinen handlichen Pumpen benützt, die Liebig bei der Elementaranalyse verwendete.[1]

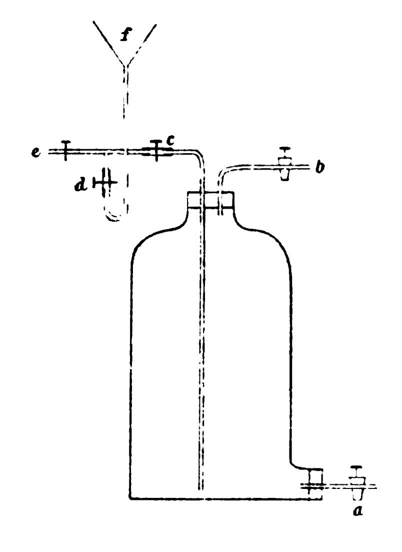


Fig. 3.

Um alle Luft aus den Woolf'schen Flaschen wegbringen zu können und schließlich im Gasometer nur aus der Quelle stammendes Gas zu haben, verwendete ich Gasometer der nebenstehenden Form (Fig. 3).

Zunächst füllt man diesen Gasometer und alle seine Teile mit kaltem Thermalwasser, indem man *e* und *a* schließt, *d*, *c*, *b* öffnet und durch *f* so lange Wasser nachfließen läßt, bis es aus *b* ausfließt. Dann schließt man *b* und *c*, öffnet *e*, um auch

---

[1] Liebig, Anleitung zur Analyse organ. Körper, p. 14; Fresenius, Anleitung zur quantitat. chem. Analyse, Bd. II, p. 21 (1877 bis 1887).

dieses Rohr mit Wasser zu füllen. Ist das geschehen, so wird *e* mit den Flaschen, welche Kalilauge enthalten, verbunden und nun *a* mit der Saugpumpe verbunden. Durch Regulierung des Hahnes an *a* sorgt man dafür, daß das Gas in langsamem Strome in den Gasometer eintritt. Sind 1 oder 2 *l* im Gasometer, so wird dies lufthaltige Gas in der folgenden Weise wieder entfernt. Man schließt *a* und *e*, öffnet *d* und *b* und läßt aus dem Reservoir *f* kaltes Quellenwasser so lange nachfließen, bis es aus *b* austritt. Dann werden *b* und *d* wieder geschlossen, erst *a*, dann *e* geöffnet, das Einfüllen und Wiederauslassen des Gases wiederholt und dann der Gasometer mit Gas angefüllt. Ist das geschehen, so schließt man *a*, nach kurzem Warten auch *e*, erzeugt durch Öffnen von *d* einen geringen Überdruck, schließt dann auch diesen Hahn und nimmt den Gasometer fort, um einen neuen anzusetzen. In dieser Weise füllte ich beim Kochbrunnen stets drei Gasometer von je 5 *l* Inhalt und auch bei dem relativ hohen Kohlensäuregehalt dieser Quelle (86%) zeigte das Gas des letzten Gasometers nur noch 3 bis 5% davon. Das Gas des ersten Gasometers aber war so gut wie frei von Kohlendioxyd. Man kann die Absorption der Kohlensäure in den Woolf'schen Flaschen an deren Erwärmung sehr gut verfolgen. So lange die Lauge absorbiert, ist sie heiß, erkaltet aber, wenn die Absorption zu Ende ist.

Die im Kochbrunnenwasser gelösten Gase hat Ritter[1] bereits am Anfange des vorigen Jahrhunderts analysiert. 1800 fand er Kohlensäure, 1803 Stickgas darin.[2]

Das aus dem Kochbrunnen frei aufsteigende Gas wurde circa 1820 von Lade sen. analysiert. Er fand:

Kohlensäure . . . . 83·3%
Stickgas . . . . 16·7

Dr. Kastner fand etwa 1823 stark davon abweichende Werte (CO_2 = 54%, Stickgas = 46%), allein eine von Lade

[1] L. c. p. 213.

[2] »Stickgas in den Quellen von Wiesbaden« in »Kurze medizinische Neuigkeiten«, 1803.

und L. Gmelin gemeinsam 1825 ausgeführte neue Analyse der Gase ergab:

Kohlensäure.........82·3%
Stickgas............17·7,

also eine Bestätigung von Lade's Werten.

Fresenius fand im November 1849 bei 15° C. und 760 *mm* Barometerstand: 78·8% Kohlensäure und 21·2% Stickstoff neben einer Spur Sauerstoff. Im Jahre 1885 entdeckte er auch noch ein wenig »leichtes Kohlenwasserstoffgas« und veröffentlichte folgende Analyse:[1]

100 cm^3 Gas enthalten:

Kohlensäure ....88·800%
Stickgas mit einer Spur Sauerstoff ....11·147
Leichtes Kohlenwasserstoffgas .... 0·053

Wie oben bereits erwähnt, enthält das Gas auch noch geringe Mengen von Schwefelwasserstoff, die ich aus Mangel an einem genügend genauen Gasmesser bisher nicht quantitativ bestimmen konnte. Ferner mußte der bisher als Stickstoff bezeichnete Teil auf Edelgase geprüft werden. Ich fand, daß das über glühendem Magnesium-Kalkgemisch von Stickstoff befreite Gas in der Plücker'schen Röhre ein Spektrum zeigt, das sich von dem aus der Luft erhaltenen nicht unterscheiden ließ, daß also im wesentlichen Argon vorhanden ist. Auch die Menge dieses Bestandteils konnte bisher nicht quantitativ bestimmt werden.

Nach den oben angeführten Analysen scheinen die Kochbrunnengase im Laufe größerer Zeiträume Veränderungen in ihrer Zusammensetzung zu erleiden. Es war deshalb interessant zu sehen, ob die quantitative Analyse der Gase inzwischen wieder andere Resultate liefern würde.

In der Tat fand ich am 29. August dieses Jahres bei dem Hauptsprudel des Kochbrunnens abweichende Werte.[2] In 100 cm^3 feuchtem Gase sind enthalten:

[1] Jahrbuch des nassauischen Vereins für Naturkunde, 1886, S. 15 bis 17.

[2] Diese und die folgenden von mir ausgeführten Analysen wurden in Ermangelung anderer Apparate mit einer Bunte-Burette stets unter möglichst gleichartigen Bedingungen ausgeführt.

	I.	II.
Kohlensäure + Spur Schwefelwasserstoff.....	84·5%	84·5%
Sauerstoff..............................	0·1	0·1
Stickstoff + Argon + X[1]..................	15·4	15 4

Der Druck betrug 758 *mm* + 10 *cm* Wassersäule; die Temperatur 20 bis 21° C.

Wie man sieht, hat sich die Zusammensetzung des Gases wieder etwas geändert. Um nun festzustellen, ob auch in kürzeren Zeiträumen wesentliche Änderungen stattfinden, analysierte ich denselben Sprudel am 14. September noch einmal und erhielt folgendes Resultat: In 100 cm^3 feuchtem Gase sind enthalten:

	I.	II.
Kohlensäure + Spur Schwefelwasserstoff.....	84·4%	84·5%
Sauerstoff..............................	0·1	0·1
Stickstoff + Argon + X..................	15·5	15·4

Der Druck setzte sich zusammen aus 750 *mm* Barometerstand und 10 *cm* Wassersäule; die Temperatur betrug 20 bis 21° C.

Die Zusammensetzung des Gases hatte sich also in jener Zeit nicht geändert.

Nun treten neben dem starken Hauptsprudel noch kleinere Nebensprudel aus dem Kochbrunnenbassin zu Tage. Von diesen analysierte ich den stärksten noch in derselben Stunde, in der obige Analyse ausgeführt wurde und fand, daß 100 cm^3 feuchtes Gas enthalten:

	I.	II.
Kohlensäure + Spur Schwefelwasserstoff.....	83·4%	83·6%
Sauerstoff..............................	0·2	
Stickstoff + Argon + X..................	16·4	

Druck und Temperatur wie oben.

Die Gase zweier verschiedener Sprudel des Kochbrunnens zeigen also untereinander kleine Abweichungen in der Zusammensetzung.

---

[1] X bedeutet »leichtes Kohlenwasserstoffgas«, + Emanation (siehe später) etc.

Die Gase der Adlerquelle sind meines Wissens noch nicht analysiert worden, was vielleicht darin seinen Grund hat, daß es hier am schwierigsten ist, zum Gase zu gelangen.

Am 29. August fand ich bei der Analyse mit der Bunte-Burette in 100 cm^3 feuchtem Gas:

	I.	II.
Kohlensäure + Spur Schwefelwasserstoff	75·4%	75·4%
Sauerstoff	1·0	0·8
Stickstoff + Argon + X	23·6	23·8

Barometerstand 758 *mm*; Temperatur 20° C.

Das Gas stammte aus dem stärksten Sprudel, nahe dem Badhaus Adlerkrone.

Derselbe Sprudel gab am 14. September folgendes Resultat: 100 cm^3 feuchtes Gas enthalten bei:

Kohlensäure + Spur Schwefelwasserstoff	74·2%
Sauerstoff	1·1
Stickstoff + Argon + X	24·7

Es hat also seit dem 29. August eine kleine Änderung in der Zusammensetzung des Gases stattgefunden.

Um zu sehen, ob auch hier wie beim Kochbrunnen verschiedene Sprudel verschieden zusammengesetztes Gas liefern wurde eine starke Ausbruchstelle an der entgegengesetzten Seite des Bassins untersucht. Es ergab sich, daß hier 100 cm^3 feuchtes Gas enthalten:

$CO_2 + H_2S$ (Spur)	78·2%
O	0·6
N + Ar + X	21·2

Bei der Adlerquelle finden sich somit Schwankungen sowohl bei dem gleichen als auch bei verschiedenen Sprudeln. Nun ist die Adlerquelle im letzten Jahre durch Neubauten, die in einer Entfernung von 20 bis 30 *m* von ihr errichtet wurden, an einer Seite unterminiert gewesen und zum Teil noch unterminiert. Inwieweit das von Einfluß auf die Zusammensetzung der Gase war, das muß eine spätere Untersuchung lehren.

Die aus der Schützenhofquelle aufsteigenden Gase hat H. Fresenius 1886 [1] mit folgendem Resultate analysiert:

100 cm^3 des Gases enthalten:

Kohlensäure	38·47%
Stickstoff mit Spuren von O und von Kohlenwasserstoffen	61·53

Die von mir mit der Bunte-Burette ausgeführten Analysen ergaben am 29. August bei 758 *mm* Barometerstand + 100 *mm* Wassersäule und 20·5°:

CO_2+H_2S (Spur)	32·5%
O	0·3
N+Ar +X	67·2

und am 14. September bei 750 *mm* Barometerstand + 100 *mm* Wassersäule und 20°:

	I.	II.
CO_2+H_2S (Spur)	32·7%	32·6%
O	0·2	0·2
N+Ar +X	67·1	67·2

Bei der Schützenhofquelle hatten also keine oder nur unwesentliche Änderungen stattgefunden.

Stellt man die Analysenresultate der Gase dieser drei Quellen nebeneinander:

I. Kochbrunnen.

CO_2+H_2S	84·5%
O	0·1
N+Ar +X	15·4

II. Adlerquelle.

	29. Aug.	14. Sept.
CO_2+H_2S	75·4%	74·2%
O	1·0	1·1
N+Ar +X	23·6	24·7

III. Schützenhofquelle.

CO_2+H_2S	32·6%
O	0·2
N+Ar +X	67·2

[1] Jahrbuch des nassauischen Vereins für Naturkunde, 1886, p. 40.

so bemerkt man eine allmähliche Abnahme der Kohlensäure von dem Kochbrunnen zum Schützenhof und es ist nicht unmöglich, daß die letzten zwei Quellen auf dem Wege aus der Tiefe mit Luft in Berührung kommen. Wie kann nun das Quellwasser durch Luft verändert werden?

Das Eisen ist in der Quelle als sehr leicht oxydierbares Oxydulbikarbonat enthalten. So wie dies mit Luft in Berührung kommt, oxydiert es sich und wird in Form von Eisenoxyd und dessen phosphorsauren, arsensauren und kieselsauren Salzen ausgeschieden.[1] Dadurch müßte die Verhältniszahl von Chlornatrium zum Eisenoxydulcarbonat in den Quellwässern desto größer werden, mit je mehr Luft sie in Berührung gekommen sind. Das stimmt bei den drei genannten Quellen:

I. Kochbrunnen.

$NaCl : FeCO_3$ ....734·3

II. Adlerquelle.

$NaCl : FeCO_3$ ....767·8

III. Schützenhofquelle.

$NaCl : FeCO_3$ ....1718.

Ich beabsichtige, die Gase in den verschiedensten Jahreszeiten zu analysieren.

Nachweis der Radioaktivität der Kochbrunnengase auf photographischem Wege. Zu diesem Zwecke wurden die Gase des Hauptsprudels des Kochbrunnens mit Hilfe eines übergestülpten Trichters abgeleitet, durch drei Flaschen mit Chlorcalcium getrocknet und dann mit dem Raume verbunden, in dem sich die photographische Platte befand. Ich verwendete dazu einen Exsikkator aus rotem Glase, der noch mit zwei dicken schwarzen Tüchern umhüllt und in eine verschlossene Kiste gestellt wurde, so daß er sicher völlig vom Lichte abgeschlossen war. Das Gas wurde nicht auf die Platten, sondern auf den Boden des Exsikkators geleitet und verteilte sich von da im Versuchsraume.

Die Metallstücke, welche photographiert werden sollten, wurden nicht in direkte Berührung mit den Schleußnerplatten

---

[1] R. Fresenius, l. c. (1886) p. 6.

gebracht, sondern zuerst auf der einen Seite mit einem Seidenpapier beklebt, das so groß war wie das Metallstück selbst. Dann wurde es so auf die Schichtseite der Platte gelegt, daß es durch das Seidenpapier von ihr getrennt war.

Nachdem das trockene Gas 22 Stunden lang den Exsikkator durchstrichen hatte, unterbrach ich den Versuch und entwickelte die Platte. Sie zeigte eine starke Schwärzung mit Ausnahme der Stelle, wo das Metallstück lag, so daß ein deutlicher Abdruck desselben sichtbar war. Der Abdruck ist im Original wesentlich deutlicher als in der Reproduktion (siehe Fig. 4, Positiv).



Fig. 4.

Da ich nun, wie eingangs erwähnt, in den Gasen immerhin nennenswerte Mengen von Schwefelwasserstoff gefunden hatte, so mußte der Beweis erbracht werden, daß der photographische Abdruck auf der Platte nicht vom Schwefelwasserstoff herrühre. Zu dem Zwecke wurde Kochbrunnengas durch drei Waschflaschen mit $1^1/_2$ *l* Kalilauge 2 : 3 geleitet und 8 *l* des so von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff befreiten Gases $1^1/_2$ Tage lang im Exsikkator auf die photographische Platte einwirken gelassen.

Der Erfolg war derselbe wie vorher. Auch diesmal war die Platte wieder geschwärzt und das Bild des Metallstückes sichtbar. Diese Bilder unterschieden sich außerdem deutlich von den mit Schwefelwasserstoff künstlich erzeugten.

Viel leichter und vor allen Dingen quantitativ konnte der Nachweis der Radioaktivität auf elektrischem Wege erbracht werden.

Versuchsanordnung. Ein Exner'sches Elektroskop mit aufgesetztem Zerstreuungskörper wurde auf einen Metallteller gesetzt, der eine mit Hahn versehene Durchbohrung besaß. Auf diesen Metallteller wurde eine Glasglocke von 8·8 *l* Inhalt aufgesetzt, die im Inneren völlig mit Kupferdrahtnetz ausgekleidet war. Das Kupferdrahtnetz berührte unten den Metallteller und von diesem ging ein Draht nach der Wasserleitung, so daß der Raum, in dem das Elektrometer aufgestellt war, mit der Erde in leitender Verbindung stand. In das Drahtnetz waren an zwei sich gegenüber befindlichen Stellen Fensterchen von 4 cm^2 eingeschnitten, so daß das Elektrometer bequem beleuchtet und abgelesen werden konnte. Oben war die Glocke durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. In der einen Durchbohrung saß eine isolierte Sonde, die durch eine Drehung sowohl mit dem Elektroskop als auch mit dem Drahtnetz, also mit der Erde verbunden werden konnte; sie diente zum Laden des Elektroskops. In die andere Durchbohrung war ein Metallhahn eingesetzt, der einerseits mit dem Drahtnetz, andrerseits mit einem Chlorcalciumrohr in Verbindung stand, durch das die Gase eingeleitet wurden. Die Glocke war beim Arbeiten mit Gasen durch Fett gasdicht auf den Metallteller aufgesetzt. Die Kapazität ist für das Elektroskop allein (ohne Zuleitungsstift) 4·7 und für Elektroskop + Zerstreuungskörper bei vollkommen zusammengesetztem Apparat 13·1.

Jedesmal vor einem Versuch wurde die Glocke mit Zimmerluft gefüllt, der Apparat zusammengesetzt, geladen und zunächst der Spannungsabfall der Zimmerluft von Viertelstunde zu Viertelstunde bestimmt. Dann wurde das auf Radioaktivität zu prüfende Gas in getrocknetem Zustande in die Glocke geleitet und der Spannungsabfall in den gleichen Zeitintervallen von neuem bestimmt. Von dem so gefundenen letzten Werte wurde jedesmal der Spannungsabfall der Zimmerluft abgezogen, und zwar meist für je eine Stunde.

Das Elektroskop wurde beim ersten Vorversuch mit negativer, beim zweiten mit positiver Elektrizität geladen. In

beiden Fällen wurden 100 cm^3 Kochbrunnengas auf ihre Wirkung geprüft.

Erster Versuch. Negative Ladung in Zimmerluft ohne Zumischung von Kochbrunnengas:

Zeit in Minuten	15	30
Spannungsabfall in Volt	1·2	3·6.

Zweiter Versuch. Negative Ladung in Zimmerluft nach Zumischung von 100 cm^3 Kochbrunnengas:

Zeit in Minuten	18	23	36
Spannungsabfall in Volt	38	59·2	76·2.

Dritter Versuch. Positive Ladung in Zimmerluft nach Zumischung von 100 cm^3 Kochbrunnengas:

Zeit in Minuten	15	30
Spannungsabfall in Volt	28·1	59·7.

Sowohl positive als auch negative Elektrizität wird durch das Kochbrunnengas zerstreut.

Weitere Versuche zeigten, daß es besser ist, nur 40 cm^3 Gas in die Glocke einzuführen, weil dann der Spannungsabfall genügend lange gemessen werden kann. Mit dieser Menge wurden alle weiteren Versuche ausgeführt.

I. Kochbrunnengas

($CO_2 + H_2S = 84\cdot6\%$; $O = 0\cdot1\%$; $N + Ar + X = 15\cdot3\%$).

Ein Vorversuch ergab, daß bei Ladung mit negativer Elektrizität der Spannungsabfall im Elektroskop 11·4 Volt in einer Sekunde beträgt, wenn sich nur Zimmerluft im Elektroskop befindet. Dieser Betrag wurde bei den folgenden Versuchen in Abzug gebracht.

Erster Versuch. In den mit negativer Elektrizität geladenen Apparat wurden 40 cm^3 Kochbrunnengas $^3/_4$ Stunden nach seiner Entnahme gebracht:

Zeit in Minuten	15	30	45	60
Spannungsabfall in Volt	20·0	42·5	65·9	91·0
Spannungsabfall in Zimmerluft während einer Stunde				11·4
				79·6

40 *cm*³ Kochbrunnengas in 8·8 *l*[1] Zimmerluft bewirken somit in einer Stunde einen Spannungsabfall von 79·6 Volt.

Zweiter Versuch. Der neu aufgestellte Apparat wurde negativ geladen und nun 40 *cm*³ von der Kohlensäure befreites Kochbrunnengas zugegeben, und zwar 5 Stunden nach der Entnahme:

Zeit in Minuten	15	30
Spannungsabfall in Volt	69·4	150·0
Spannungsabfall in Zimmerluft während $^1/_2$ Stunde		5·7
		144·3

40 *cm*³ Kochbrunnengas, das von der Kohlensäure befreit war, bewirkt, wenn es in 8·8 *l* verteilt ist, bereits in $^1/_2$ Stunde einen Spannungsabfall von 144·3 Volt.

Es scheint somit die Kohlensäure entweder gar nicht oder nur in geringem Maße der Träger der Radioaktivität zu sein.

Zunächst wurde geprüft, ob dies Resultat sich bei der Adler- und Schützenhofquelle bestätigt.

II. Gas der Adlerquelle

($CO_2 + H_2S = 75·4\,\%$; $O = 1·0\,\%$; $O + Ar + X = 23·6\,\%$).

1. Ladung mit negativer Elektrizität und Zugabe von 40 *cm*³ getrocknetes Gas der Adlerquelle (eine Stunde nach Entnahme):

Zeit in Minuten	15	30	45	60
Spannungsabfall in Volt	14·9	33·5	55·4	77·7
Spannungsabfall der Zimmerluft während einer Stunde				12·0
Beim kohlensäurehaltigen Gas ist somit der Spannungsabfall in einer Stunde in Volt				65·7

2. Bei gleicher Ladung wurden wieder 40 *cm*³ von Kohlensäure befreites Adlerquellengas zugegeben (5 Stunden nach Entnahme):

[1] Hier ist der Raum, den das Elektrometer mit Zerstreuungskörper einnimmt, nicht abgerechnet.

Zeit in Minuten	15	30
Spannungsabfall in Volt	41·8	94·0

Spannungsabfall der Zimmerluft während $^1/_2$ Stunde .... 4·5

Beim kohlensäurefreien Gas ist der Spannungsabfall in $^1/_2$ Stunde in Volt .... 89·5

III. Gas der Schützenhofquelle

($CO_2 + H_2S = 32·5\%$; $O = 0·3\%$; $N + Ar + X = 67·2\%$).

1. Negative Ladung und Zugabe von 40 cm^3 des Gases, $^1/_2$ Stunde nach der Entnahme:

Zeit in Minuten	15	30	45
Spannungsabfall in Volt	31·6	71·0	114·0

Spannungsabfall der Zimmerluft in $^3/_4$ Stunden .... 9·0

Spannungsabfall in $^3/_4$ Stunden in Volt........ 105·4

2. Gleiche Ladung und Zugabe von 40 cm^3 von Kohlensäure befreitem Gas der Schützenhofquelle:

Zeit in Minuten	15	30
Spannungsabfall in Volt	38·8	95·0

Spannungsabfall der Zimmerluft in $^1/_2$ Stunde .... 5·8

Spannungsabfall in $^1/_2$ Stunde in Volt........ 89·2

Bei allen drei Quellen bestätigt es sich somit, daß das von der Kohlensäure befreite Gas wesentlich stärker radioaktiv ist als das kohlensäurehaltige. Zugleich ergab sich, daß die Gase der drei Quellen verschieden stark radioaktiv sind. Am stärksten radioaktiv aber sind die Gase der Quelle, welche am wenigsten Kohlensäure und am meisten Stickstoff enthält.

Merkwürdigerweise zeigen die von der Kohlensäure befreiten Gase der Adler- und Schützenhofquelle nahezu gleiches Zerstreuungsvermögen für negative Elektrizität, denn die Spannungsabnahme durch das betreffende Gas beträgt in $^1/_2$ Stunde bei der Schützenhofquelle 89·2 Volt, bei der Adlerquelle 89·5 Volt. (Das analoge Gas des Kochbrunnens vermag aber in der gleichen Zeit 144·3 Volt zu zerstreuen.)

Es hatte somit den Anschein, als ob der Stickstoff der Träger der Radioaktivität wäre. Um zu sehen, ob dies der Fall ist, befreite ich das stickstoffhaltige Gas zum größten Teile vom Stickstoff, indem ich es in einem später näher zu beschreibenden Apparat über glühendem Magnesium hin- und herbewegte.

1. Stickstoffhaltiges, von Kohlensäure befreites Kochbrunnengas 13 Stunden nach der Entnahme, bei negativer Ladung:

Zeit in Minuten	15
Abnahme in Volt	60·8

2. Dasselbe Gas, nachdem es 2 Stunden über glühendem Magnesium hin- und herbewegt und so vom meisten Stickstoff befreit wurde:

Zeit in Minuten	3	4
Spannung in Volt	111·3	völlig entladen.

Der Stickstoff ist somit in dem Gasgemisch ebenfalls ein mehr oder weniger indifferentes Element, denn die Radioaktivität steigert sich nach seiner Entfernung so enorm, daß das auf 184·4 Volt geladene Elektroskop in *4 Minuten* vollkommen entladen ist.

Es wird dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, daß der radioaktive Bestandteil der Thermalquellengase selbst wieder ein Gas ist und es liegt nahe, hier ähnliche Emanationen zu vermuten, wie sie in anderen Quellen von Himstedt[1] und anderen sowie aus wässerigen Lösungen von Radiumbromid erhalten werden.

Für die Emanation des Radiumbromids ist es nun charakteristisch, daß ihre Aktivität einerseits allmählich abnimmt und in 4 Tagen auf die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes herabsinkt und sich andrerseits allmählich in Helium verwandelt. In der Tat ergab es sich, daß das von der Kohlensäure befreite Gas des Kochbrunnens nach viertägigem Stehen nur noch ungefähr die halbe Anzahl Volts zu zerstreuen vermochte wie im Anfang.

[1] Himstedt, Annalen der Physik, 1904; siehe Curie und Laborde sowie Ramsay.

Ich versuchte deshalb, den radioaktiven Bestandteil aus dem Gase zu isolieren, um ihn auch spektroskopisch untersuchen zu können. Aus dem von der Kohlensäure befreiten Gase mußte zunächst der Stickstoff entfernt werden. Um dies möglichst vollständig zu bewirken, ließ ich das Gas in einem eigens dazu konstruierten Apparat über glühendes Magnesium-Kalkgemisch hinüber und herüber streichen. Der Apparat, der dies automatisch besorgt, ist in Fig. 5 schematisch dargestellt.

A_1 und A_2 sind Gasbehälter aus Glas von etwa 100 bis 150 *cm*³ Inhalt. Während sie oben in ein rechtwinkelig gebogenes Kapillarrohr von 1·5 *mm* lichter Weite endigen, sind sie unten zu einem Tubus verjüngt. In A_1 ist der Tubus durch einen einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den die Ableitung des Quecksilbers vermittels eines Gummischlauches in das Reservoir B_1 erfolgt, das zirka 150 *cm*³ faßt. Der Gummistopfen wird hier und bei A_2 durch Sicherung mit Bindfaden vor dem Herausgedrücktwerden gesichert.

Den Tubus von A_2 verschließt ein doppelt durchbohrter Gummistopfen. Die eine Durchbohrung steht mit dem Glasrohr *a* in Verbindung, das die in der Figur angegebene Form und Lage hat. Vermittels eines Gummischlauches ist es mit dem Reservoir B_2 verbunden, in das man während des Versuches Quecksilber aus dem geräumigen Hahntrichter *C* zutropfen läßt.

Die zweite Durchbohrung steht mit der Hebervorrichtung *D* in Verbindung. Diese setzt sich aus einem weiteren Glasrohr von 7 *mm* lichter Weite zusammen, das unten zum Anschluß an den Gummischlauch entsprechend verjüngt ist. Kurz vor dem oberen Ende biegt das Rohr *d* ab. Oben ist *D* durch einen Stopfen verschlossen, den ein Heber *E* von 2 *mm* lichter Weite durchsetzt. Die Umbiegung des Hebers steht in etwa drei Viertel Höhe des Gefäßes A_2. Der Heberarm innerhalb *D* darf nicht länger sein als zwei Drittel der Länge des Behälters A_2. An den äußeren Schenkel des Heberrohres ist durch einen kurzen Gummischlauch ein Glasröhrchen von 2 *mm* lichter Weite angesetzt, das in den engeren Schenkel des Gefäßes *U* mündet. Der kurze Verbindungsschlauch wird mit einem Quetschhahn (9) versehen, der dazu dient, den Abfluß des

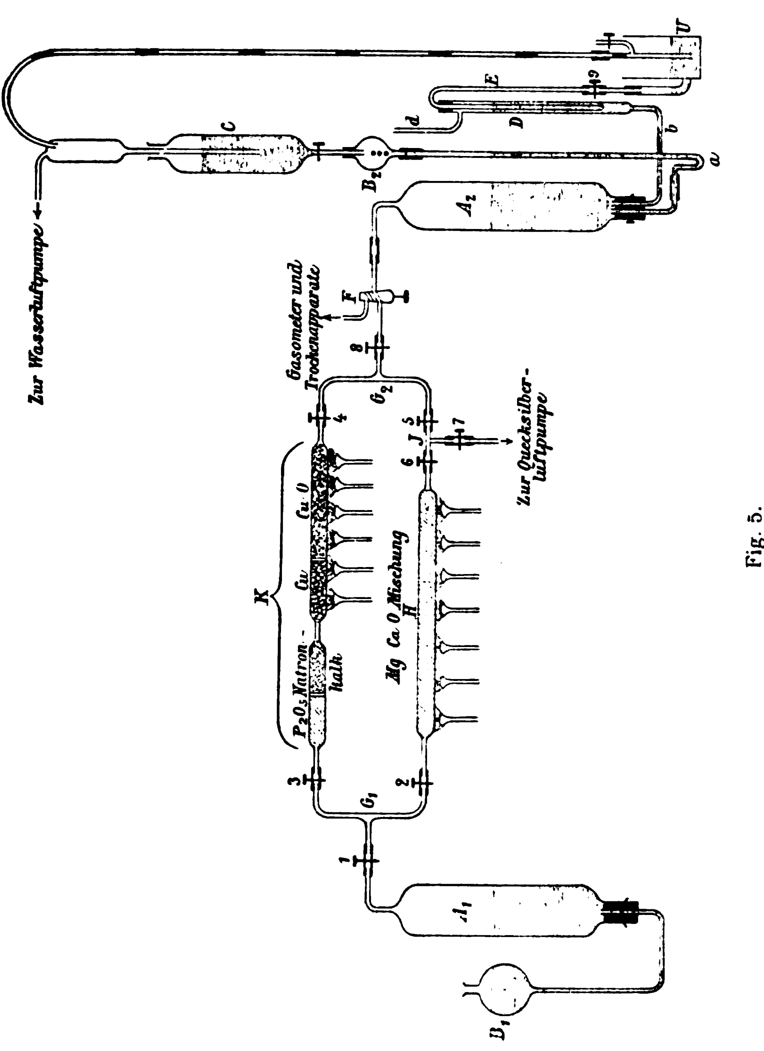

Zur Wasserluftpumpe
C
B_2
A_2
a
b
d
D
E
U
Gasometer und Trockenapparate
F
8
G_2
4
5
J
6
7
Zur Quecksilber-luftpumpe
K
Cu O
Cu
P_2O_5 Natron-kalk
Mg Ca O Mischung
H
3
2
G_1
1
A_1
B_1

Fig. 5.

Quecksilbers zu regulieren und der geschlossen wird, wenn A_2 ganz mit Quecksilber angefüllt werden soll. Aus dem Gefäß U kann das Quecksilber in der aus der Figur ersichtlichen Weise durch eine Wasserluftpumpe wieder nach C befördert werden.

Mit A_2 ist der Dreiweghahn F verbunden, dessen gebogener Arm durch gut wirkende Trockenapparate mit dem Gasbehälter in Verbindung steht, der die stickstoffhaltige Mischung enthält.

An die kapillaren oberen Teile von A_1 und F schließen sich die Y-Röhren G_1 und G_2 von derselben Dicke und lichten Weite (1·5 *mm*) wie die Enden von A_1 und A_2. Durch sie ist es möglich, den Weg des Gases nach Belieben nach zwei Richtungen zu lenken. In der einen Richtung ist durch das kapillare T-Rohr I das Rohr mit der Magnesium-Kalkmischung angeschlossen, in die andere Richtung ist ein Rohr mit Kupferoxyd und Kupfer sowie mit Natronkalk und P_2O_5 eingesetzt. An den Stellen 1 bis 9 befinden sich Schraubenquetschhähne.

Um den Apparat zu füllen, läßt man zunächst das Quecksilber in A_1 und A_2 bis nach 1 und den Dreiweghahn F steigen. Dann schließt man 1 und dem Dreiweghahn, öffnet 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 und evakuiert H, G_1, K, G_2 mit der Quecksilberluftpumpe. Beim Vakuum des Kathodenlichtes schließt man 7, läßt durch eine Drehung von F und nachdem 9 geöffnet wurde, Gas in A_2 einströmen. Ist das geschehen, so füllt man B_2 mit genügend Quecksilber an, legt den Dreiweghahn um und läßt vorsichtig das Gas in die Kreisleitung einströmen. Nun kann man bei genügendem Vorrat von Gas die Kreisleitung nochmals evakuieren oder auch schon gleich mit der Absorption beginnen, nachdem man A_2 nochmals mit Gas gefüllt hat.

Zunächst werden die Flammen unter H und K angezündet und durch langsames Zutropfen von Quecksilber aus C in B_2 und passender Stellung von F das Gas von A_2 nach A_1 bewegt, wobei der Hahn 3 geschlossen bleibt. So wie das Quecksilber durch E abzulaufen beginnt, wird das Gas rasch von A_1 nach A_2 zurückbefördert. Durch dies rasche Zurückbefördern wird stets eine gute Durchmischung bewirkt.

Wenn die Absorptionsmischung ins Glühen kommt, wird der Stickstoff sehr rasch absorbiert. Meist ist es dann möglich, jedesmal, wenn A_2 sich mit Quecksilber bis zum Überlaufen

von E gefüllt hat, von neuem Gas in A_2 einzulassen. Man legt dann in dem Augenblick, wo das Quecksilber durch E abläuft, den Dreiweghahn so um, daß er mit dem Gasometer kommuniziert und wartet, bis das Quecksilber aus E vollkommen abgelaufen ist. Dann dreht man den Dreiweghahn zurück und treibt das Gas in der beschriebenen Weise wieder über H nach A_1. Von Zeit zu Zeit muß das Gas über das glühende Kupferoxyd geleitet werden, dann schließt man, wenn alles Gas in A_2 ist, den Hahn 2 und öffnet 3. Um nun auch alles Gas wieder aus A_2 nach A_1 zu bekommen, schließt man den Hahn 9, wartet bis das Quecksilber an die Kapillare von A_2 kommt und unterbricht dann den Zufluß des Quecksilbers aus C. Wenn so alles Gas nach A_1 gelangt ist, schließt man 3 und öffnet kurz hintereinander 9 und 2. Durch Heben von B_1 treibt man alles Gas nach A_2, schließt dann 2, öffnet 3, treibt das Gas von A_2 nach A_1, dann über H zurück nach A_2, über K nach A_1 und so im Kreisprozeß vier- bis sechsmal hin und her, um dann wieder stickstoffhaltiges Gas aus dem Gasometer zuzulassen und das Spiel von neuem zu beginnen.

Wird es notwendig, ein neues Rohr mit Magnesium-Kalkmischung einzusetzen, so schließt man 2 und 5, nimmt das Rohr heraus und treibt seinen Inhalt durch Kohlensäure in ein mit Kalilauge gefülltes Azotometer. Aus diesem wird es durch die Trockenapparate wieder nach A_2 befördert. Inzwischen hat man zwischen 2 und 6 ein neues Rohr eingesetzt, das man durch 7 evakuiert, während 2 und 5 geschlossen bleiben. Wie oben angegeben, füllt man H, nachdem 7 geschlossen ist und läßt den Apparat weiter arbeiten, so wie es oben angegeben wurde. So gelingt es, das Gas sehr rasch und vollständig vom Stickstoff zu befreien.

Hat man genug vom Stickstoff befreites Gas, so muß es noch etwa zehn- bis zwanzigmal den oben beschriebenen Kreisprozeß durch K und H durchmachen, wobei man durch recht allmähliches Zutropfen von Quecksilber das Gas möglichst langsam über das glühende Kupferoxyd streichen läßt. Schließlich treibt man alles Gas nach A_1. Ist nicht genug unabsorbierbares Gas vorhanden, um das Gas in den Röhren K und H entbehren zu können, so schließt man 1 und den Dreiweghahn

und pumpt das in H und K Befindliche in eine Topler'sche Quecksilberluftpumpe,[1] von wo es wieder in A_1 befördert wird.

Als alles Unabsorbierbare sich in A_1 befand, wurde G_1 von allen Schläuchen abgetrennt und nun in der aus Fig. 6 ersichtlichen Weise einerseits mit A_1, andrerseits mit einem Plücker'schen Rohr und der Quecksilberluftpumpe verbunden. Zunächst wurde evakuiert, während die Klemmschraube 1 geschlossen, 2 aber geöffnet waren. Als das Vakuum des

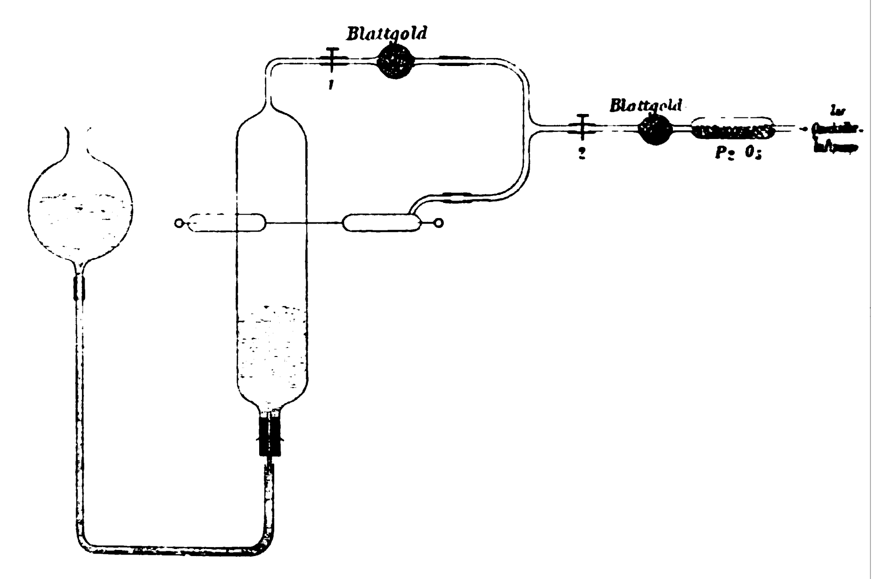


Fig. 6.

Kathodenlichtes auftrat, wurde 2 geschlossen und nun vorsichtig 1 geöffnet, wobei sich das Plücker'sche Rohr mit dem Gase füllte. Dann wurde 1 wieder geschlossen, 2 geöffnet, das Plücker'sche Rohr von neuem evakuiert, in der oben angegebenen Weise wieder mit dem Gase gefüllt und nochmals evakuiert. Als nun das Vakuum auf 2 bis 3 *mm* gekommen war, schmolz ich das Plücker'sche Rohr ab. Es zeigte ein Spektrum, das von dem aus der Luft gewonnenen nicht zu unterscheiden war, also in der Hauptsache von Argon her-

[1] S. Hempel, Gasanalyt. Methoden, p. 362.

rührte. Auch nachdem das Rohr längere Zeit gelegen hatte, konnten die Heliumlinien nicht entdeckt werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Linien des Argons die der Emanation und des Heliums im obigen Falle überdecken. Jedenfalls will ich es versuchen, auch das Argon von dem radioaktiven Gase zu trennen. Möglicherweise gelingt dies mit flüssiger Luft.

Es ist indessen auch möglich, daß hier ein radioaktives Gas vorliegt, das nicht mit der Radiumemanation identisch ist. Da die Wiesbadener Thermen jenes Gas fortwährend ausströmen, besitzt man in ihnen eine stetig laufende Quelle desselben und ich will seine Eigenschaften und chemischen Umwandlungen eingehend studieren.

Um zu sehen, ob das radioaktive Gas chemische Wirkungen hervorzubringen vermag, habe ich das von der Kohlensäure befreite Kochbrunnengas mit Sauerstoff gemischt und einige Tage stehen gelassen. Von Zeit zu Zeit entnommene Proben des Gases enthielten aber kein Ozon.

II. Das Wasser.

Die Radioaktivität des Wassers bestimmte Himstedt in der folgenden Weise: Durch eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Wassers leitete er längere Zeit ein großes Volumen Luft im Kreisprozeß hindurch. Die Luft führt die Emanation mit sich fort und allmählich sättigt sie sich damit. Diese Luft wurde in getrocknetem Zustande in den Elektrometerraum gebracht und der Spannungsabfall bestimmt. So kann natürlich nicht alle Radioaktivität aus dem Wasser entfernt werden, es bildet sich vielmehr ein Gleichgewichtszustand heraus. Wählt man das Luftvolumen aber recht groß, so wird nur sehr wenig Radioaktivität im Wasser zurückbleiben.

Leider konnte ich nicht schnell genug ein genügend großes Gefäß auftreiben und darum suchte ich nach einer anderen Methode. Ich fand sie auf Grund folgender Überlegung:

Vermutlich verdankte das Wasser seine Aktivität dem gleichen Bestandteil wie die Gase. Da dieser Bestandteil sich

wie ein Gas verhält und gegen Hitze abnorm beständig ist, so mußte man ihn durch Auskochen aus dem Wasser entfernen können. Das zurückbleibende Wasser konnte im Kreisprozeß mit Luft auf noch etwa vorhandene bedeutendere Radioaktivität geprüft werden. Ich führte den Versuch in folgender Weise aus: In eine Kochflasche wurde so viel des zu untersuchenden Wassers gegeben, daß der Hals noch zu einem Drittel seiner Höhe damit gefüllt war. Es waren dann 530 cm^3 Wasser im Kolben. Er wurde durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. In der einen Durchbohrung saß ein kurzes, gerades Glasrohr mit Gummischlauch, der während des Versuches durch einen Quetschhahn verschlossen blieb. Die andere Durchbohrung trug ein gebogenes Glasrohr von 6 *mm* lichter Weite, das mit Gummischlauch und Quetschhahn an ein Azotometer angeschlossen wurde. Letzteres war mit Wasser angefüllt und tauchte mit seinem unteren Teil in einen großen Bottich mit Wasser. Nachdem alles mit Ligaturen gesichert und der Quetschhahn zum Azotometer geöffnet war, wurde das Wasser in der Kochflasche erhitzt, während die Birne des Azotometers recht tief gestellt war. Wenn das Wasser zu kochen anfängt, wird die Flamme etwas kleiner gemacht und nun 20 Minuten in langsamem Sieden erhalten. Dann wurde der Gummischlauch zwischen Azotometer und Kochkolben durch den Quetschhahn rasch verschlossen und gleichzeitig der Quetschhahn geöffnet, der am Schlauche des zweiten Rohres im Stopfen saß. Zunächst wurde das ausgekochte Wasser im Kreisprozeß mit 15 *l* Luft behandelt und diese Luft dann im Elektrometer geprüft. Es ergab sich ein nur ganz wenig größeres Zerstreuungsvermögen als durch Luft. Das durch Auskochen gewonnene Gas aber gab nach dem Einbringen in das Elektrometer und Nachspülen mit 100 cm^3 Zimmerluft folgendes Resultat:[1]

Zeit in Minuten	15	30	45	60
Spannungsabfall in Volt	7·8	19·3	31·6	42·6
Spannungsabfall der Zimmerluft während einer Stunde				11·1
				31·5

[1] Die Messung wurde von Herrn stud. Kobbe ausgeführt.

Das aus 530 cm^3 Kochbrunnenwasser ausgekochte Gas vermag in 8·8 *l* Zimmerluft unter obigen Versuchsbedingungen in einer Stunde 31·5 Volt zu zerstreuen.

Ein Versuch, bei dem das Gas nicht ausgekocht, sondern die gleiche Menge (530 cm^3) Kochbrunnenwasser im Kreisprozeß mit nur 15 *l* Luft behandelt wurde, ergab, daß hier der Spannungsabfall in einer Stunde geringer ist als der oben mit dem ausgekochten Gase gefundene. Darum wurden alle weiteren Versuche mit dem Thermalwasser so gemacht, daß das Gas daraus ausgekocht und dann im Elektrometer untersucht wurde. Diese Methode macht noch keineswegs Anspruch auf Vollendung. Ich bin mir wohl ihrer Schwächen bewußt und hoffe, sie noch zu weit höherem Grade von Genauigkeit ausbilden zu können. Da indessen alle Operationen ganz gleichartig und mit den gleichen Mengen bei den verschiedenen Wassern ausgeführt wurden, sind die Resultate doch untereinander vergleichbar. Wenn einmal eine völlige Einigung über die Art der Untersuchung der Radioaktivität erfolgt ist, werden die Werte von neuem bestimmt. Erwähnt sei noch, daß das ausgekochte Wasser des Kochbrunnens nach 2 Tagen keine Aktivität nachgebildet hatte.

Die folgenden Versuche sind von Herrn stud. W. Kobbe ausgeführt worden.

1. Kochbrunnenwasser:

Zeit in Minuten	15	30	45	60
Spannungsabfall in Volt	9·5	20·3	31·1	43·5
Spannungsabfall der Zimmerluft während einer Stunde				11·4
Das Gas aus 530 cm^3 Kochbrunnenwasser vermag somit in einer Stunde zu zerstreuen.				**32·1** Volt

2. Wasser der Adlerquelle. Wieder wurden 530 cm^3 Wasser 20 Minuten lang ausgekocht, das entweichende Gas im Azotometer aufgefangen, getrocknet, in das Elektrometer gebracht, mit 100 cm^3 Zimmerluft nachgespült und der Spannungsabfall von Viertelstunde zu Viertelstunde bestimmt.

Zeit in Minuten	15	30	45	60
Spannungsabfall in Volt	4·8	10·1	16·4	23·5

Spannungsabfall der Zimmerluft während einer Stunde . . . . 8·7

Das Gas von 530 cm^3 Adlerquellenwasser zerstreut in einer Stunde . . . . **14·8** Volt.

Bei dieser Quelle muß berücksichtigt werden, daß sie unter freiem Himmel austritt, während der Kochbrunnen und die Schützenhofquelle von Pavillons überwölbt sind.

3. Wasser der Schützenhofquelle. 530 cm^3 des Wassers wurden unter ganz analogen Versuchsbedingungen ausgekocht und im Elektrometer untersucht.

Zeit in Minuten	15	30	45
Spannungsabfall in Volt	32·5	72·1	114·2

Spannungsabfall der Zimmerluft in $^3/_4$ Stunden . . 6·3

Das Gas von 530 cm^3 dieses Quellwassers zerstreut somit in $^3/_4$ Stunden . . . . **107·9** Volt.

Man sieht, daß das Wasser dieser drei Quellen in Bezug auf die Radioaktivität ähnliche Resultate gibt wie die Gase. Genaue Proportionalität freilich findet nicht statt.

4. Der Faulbrunnen. Untersucht wurde in der angegebenen Weise das Gas, welches durch Auskochen von 530 cm^3 Wasser erhalten wurde.

Zeit in Minuten	15	30	45	60
Spannungsabfall in Volt	8·3	15·9	22·6	31·0

Spannungsabfall der Zimmerluft in einer Stunde . . 8·4

Das Gas aus 530 cm^3 Faulbrunnenwasser zerstreut in einer Stunde . . . . **22·6** Volt.

Auffallend ist es, daß die Schützenhofquelle, welche doch wesentlich weniger Salze enthält als wie die Adlerquelle und der Kochbrunnen, am meisten Radioaktivität im Wasser enthält. Man könnte diese Tatsache gegen die von Winter[1] geäußerte

[1] E. Winter, l. c. p. 16.

Ansicht geltend machen, daß das Wasser der Schützenhofquelle durch Hinzutreten von Süßwasser zu Thermalwasser entstanden wäre. Als ich nun aber das Wasser von Süßwasserquellen untersuchte, ergab es sich, daß diese ebenfalls stark radioaktiv, zum Teile sogar stärker radioaktiv sind als manche Thermalquellen. Hieher gehört vor allem die Marienquelle (Marienbrünnchen) im Nerotal.

Zeit in Minuten	15	30	45	60
Spannungsabfall in Volt	20·8	43·8	69·6	95·9

Spannungsabfall der Zimmerluft in einer Stunde.. 9·6

Das Gas aus 530 cm^3 Quellwasser zerstreut in einer Stunde .... **86·3** Volt.

Die stärkere Radioaktivität der Schützenhofquelle spricht also nicht gegen die Ansicht von Winter.

Noch möchte ich beim Wasser auf eine andere Frage hinweisen, die nunmehr in einem neuen Lichte erscheint. Schon Plinius berichtet in seiner Historia naturalis, lib. 31, cap. 2, sect. 17: »sunt et Mattiaci in Germania fontes calidi trans Rhenum, quorum haustus triduo fervet.« Auch in älteren Büchern liest man es oft, daß das Wiesbadener Thermalwasser auffallend viel langsamer erkaltet als anderes Wasser. Als Kastner[1] 1823 diese Erscheinung beim Wiesbadener Thermalwasser messend verfolgte, fand er in der Tat, daß es »unter übrigens genau gleichen Bedingungen bedeutend langsamer (erkaltet) als reines Wasser und als Salzwasser von demselben Eigengewichte«. Dieses Resultat wurde zwar von Leopold Gmelin[2] bestritten, indessen fand Thomae[3] bei erneuten kalorimetrischen Messungen Kastner's Resultat von neuem. Nach ihm gebraucht:

$1^1/_2$ Maß Thermalwasser zur Abkühlung von 50° auf $^1/_2$° R.: 2 Stunden;

$1^1/_2$ Maß Regenwasser zur Abkühlung von 50° auf $^1/_2$° R.: $1^1/_4$ Stunden.

---

1 S. Rullmann, Wiesbaden und dessen Heilquellen, 1823.

2 Bemerkungen über Wiesbadens Heilquellen, 1825.

3 Medizinische Jahrbücher für das Herzogtum Nassau, 1843, p. 236 ff.



Der Rückstand von $1^1/_2$ Maß Thermalwasser, in $1^1/_2$ Maß Regenwasser von neuem gelöst, auf 50° erwärmt und im Kalorimeter abgekühlt, brauchte, um von etwa 50° auf $1^1/_2$° R. zu kommen, 1 Stunde 40 Minuten.

Nun wissen wir einerseits, daß Radiumemanation sich unter abnorm hoher Wärmeentwicklung zersetzt[1] und andrerseits, daß die Radioaktivität des Wiesbadener Thermalwassers sukzessive abnimmt, die darin enthaltene Emanation sich also fortwährend umwandelt. Es ist nicht unmöglich, daß das langsame Erkalten des Thermalwassers durch die stete Wärmeentwicklung bei der Zersetzung der Emanation bedingt wird. Freilich bleibt diese Erklärung so lange von hypothetischem Werte, bis eingehende experimentelle und rechnerische Beweise diese Annahme als möglich erscheinen lassen und festgestellt ist, daß keine exothermischen chemischen Prozesse hier mitwirken.

III. Die Sinter und der Rückstand des Wassers.

Circa margines vero purmicem faciunt aquae. Es ist kein Bimsstein, wie Plinius berichtet, sondern ein kompliziert zusammengesetzter Sinter, den das Thermalwasser erzeugt. Diese Sinterbildung ist die Folge der Einwirkung von Sauerstoff auf das Wasser und eines Verlustes von Kohlensäure. So wie das Wasser mit der Luft in Berührung kommt, wird besonders das Eisenoxydulcarbonat oxydiert und scheidet sich als Eisenoxyd und dessen phosphorsaure, arsensaure, kieselsaure und andere Salze ab. Indem die Kohlensäure entweicht, fällt kohlensaurer Kalk und anderes nieder. In frischem Zustande bilden diese Abscheidungen einen weichen, rotbraunen, wenig bindenden Schlamm. Da beide Einwirkungen bereits im Quellenbassin beginnen vor sich zu gehen, so erfüllt sich letzteres im Laufe der Zeit mehr und mehr mit jenem Schlamm. Der kohlensaure Kalk und die Eisensalze aber verfestigen sich allmählich und bilden traubenförmige Massen.

---

[1] S. Rutherford und Barnes, Chem. Zentralblatt, 1904, I sowie Ramsay und Soddy, Chem. Zentralblatt, 1904, II, p. 80.



Aus dem Quellenbassin fließt das Wasser durch Kanäle entweder in die Reservoirs der Badehäuser oder in Brunnen. Auf diesem Wege werden weitere Mengen von Sinter abgeschieden. Die ganze Eigenart der Sinterbildung läßt sich hier sehr schön verfolgen. Da die Oxydation des Eisenoxydulcarbonates wesentlich rascher erfolgt als der Verlust von Kohlensäure, so scheiden sich die Eisenverbindungen in der Nähe der Quelle besonders reichlich ab. Je weiter von der Quelle sich der Sinter absetzt, desto ärmer an Eisenoxyden und reicher an kohlensaurem Kalk etc. ist er; ja, wenn der Kanal recht lang ist, gibt es Stellen, wo der Sinter nur sehr wenig durch Eisenoxyd gefärbt ist. In dieser Weise besorgt die Quelle gewissermaßen von selbst eine Fraktionierung der Sinterbestandteile.

Bekanntlich scheidet sich kohlensaurer Kalk in der Wärme als Arragonit aus und darum war es interessant, den Sinter auf die Kristallform hin zu untersuchen. In der Tat stellte Herr Prof. Lenk fest, daß der Sinter der Kanäle feine Nädelchen mit allen Eigenschaften des Arragonits enthält.

In etwas anderer Art findet die Sinterbildung in den großen Reservoirs der Badeanstalten statt. Hat das Wasser ein solches Bassin angefüllt, so kommt es zur Ruhe, die suspendierten Eisenverbindungen setzen sich nieder und bilden eine Schicht auf dem Boden. An der Oberfläche aber entsteht infolge des Verlustes von Kohlensäure eine graue Decke von kohlensaurem Kalk etc. Im Anfang ist sie so dünn und zusammenhängend, daß sie, ohne zu zerreißen, kleinen Wellenbewegungen des Wassers folgen kann. Unter günstigen Bedingungen kann diese Haut zu einer Kruste von 1 bis 2 *mm* Dicke werden. Dann treten auf ihr noch Effloreszenzen von Kochsalz auf. Durch Ablassen und Zufließen von neuem Thermalwasser wird aber allmählich der Zusammenhang der Haut gestört und sie fällt in größeren oder kleineren Bruchstücken auf die Schicht der Eisenverbindungen. Das Kochsalz löst sich wieder auf und aus dem neu zufließenden Wasser fällt der Eisenoxydschlamm auf die Kalktafeln und bildet von neuem eine Schicht. Oben aber entsteht eine neue Decke von kohlensaurem Kalk, die nach einiger Zeit wieder auf die Eisenoxydschicht fällt.

So bildet sich am Boden des Reservoirs ein Sinter, der abwechselnd aus Lagen von hellen und dunklen Platten besteht und im Bruch aussieht wie Achat.

Die Sinter werden im Laufe des Jahres mindestens einmal entfernt, weil sonst die Ergiebigkeit der Quellen eine geringere wird. Ein Teil der Stadt ist auf dem Sinter aufgebaut, der sich im Laufe der Jahrtausende in ziemlicher Mächtigkeit über dem Grundgestein abgesetzt hat.

In derselben Folge wie oben angegeben scheiden sich die Eisen- und Kalkverbindungen beim Eindampfen des Thermalwassers ab, zuletzt kristallisiert das Kochsalz in Würfeln aus.

Die Sinterbildung soll auch vom Standpunkt der Phasenlehre eingehend studiert werden.

Wie zu erwarten war, sind auch die Sinter radioaktiv. Sie wurden nach der Methode von Elster und Geitel[1] geprüft und ich benutzte zunächst eine Probe, die sich in einem eisernen Rohre abgesetzt und dasselbe allmählich fast ganz ausgefüllt hat. 125 *g* des feinen Pulvers wurden in einer Schale gleichmäßig verteilt und in denselben Elektrometerraum, der vorher benützt wurde, gebracht. Es ergab sich, daß der Spannungsabfall im Laufe einer halben Stunde 13·8 Volt betrug, wobei die Anzahl Volts, welche in der gleichen Zeit durch Zimmerluft zerstreut werden, bereits abgezogen sind.

Dann konnte ich einen stark kalkhaltigen Sinter untersuchen, den man vor mindestens 12 Jahren aus dem Sprudelbecken des Kochbrunnens ausgebrochen hatte und der inzwischen an einem trockenen Orte gelegen hatte. 125 *g* seines Pulvers vermochten in einer Stunde noch 8 Volt zu zerstreuen (nach Abzug der Zerstreuung von Zimmerluft in der gleichen Zeit). Der Sinter bleibt somit sehr lange aktiv und es ist nicht unmöglich, daß sich im Sinter kleine Mengen der festen radioaktiven Substanz (Radiumsalz?) befinden. Ich beabsichtige deshalb, große Mengen des Sinters auf die radioaktive Substanz hin zu verarbeiten.

Interessant ist es zu erfahren, ob der die Aktivität bedingende Bestandteil bei den Eisen- etc. oder den Kalk- etc.

[1] Physikal. Zeitschrift, 1904, p. 321.

Verbindungen bleibt. Da sich erstere vorzugsweise in der Nähe des Sprudelbeckens, letztere weiter davon entfernt abscheiden, wurden Sinter geprüft, die in verschiedenen Entfernungen gleichzeitig aus einem Kanal entnommen wurden.

Erster, stark eisenreicher Sinter (unmittelbar am Abfluß der Quelle entnommen). 125 *g*, in der üblichen Weise im Apparat geprüft, ergaben folgendes Resultat:

Zeit in Minuten	15	30	60
Spannungsabfall in Volt	12	24·9	52·7
Spannungsabfall der Zimmerluft in einer Stunde			10·0
125 *g* eisenreicher Sinter zerstreuen in einer Stunde			**42·7** Volt.

Zweiter, eisenärmerer Sinter, 16 *m* vom Abfluß entfernt ausgehoben. 125 *g* desselben bewirkten nach dem Abzuge der Zerstreuung der Zimmerluft einen Abfall von **78·4** Volt in einer Stunde.

Der zweite Sinter ist also wesentlich stärker radioaktiv als der erste.

Wie steht es nun mit den Bestandteilen, welche im Wasser gelöst bleiben? Um dies zu prüfen, dampfte ich so viel Kochbrunnenwasser ein, daß ich 125 *g* Rückstand erhielt, der also in der Hauptsache aus Kochsalz bestand. Im Elektroskop geprüft, ergab er folgendes Resultat:

Zeit in Minuten	15	30	45	60
Spannungsabfall in Volt	4·7	8·4	11·0	14·9
Spannungsabfall der Zimmerluft in einer Stunde				10·5
				4·4 Volt.

125 *g* Abdampfungsrückstand von Kochbrunnenwasser zerstreuen somit in einer Stunde 4·4 Volt.

Mit dieser Untersuchung sind die Hauptumrisse des Arbeitsgebietes gekennzeichnet. Ich beabsichtige nunmehr, in besonderen Untersuchungen die einzelnen Fragen eingehend zu behandeln.

Bei den mühsamen und langwierigen Arbeiten an der Quelle etc. unterstützten mich die Herren Albert Glücksmann und stud. W. Kobbe. Auch an dieser Stelle sei ihnen verbindlichst gedankt. Wieweit Herr Kobbe an den elektrometrischen Messungen beteiligt ist, ist in der Abhandlung besonders hervorgehoben.

Auch dem Besitzer des Hôtels »Adler-Krone«, Herrn Ludwig Walther, dem ein Fünftel der Adlerquelle gehört, bin ich für sein großes Entgegenkommen zu Dank verpflichtet. Ebenso war die Kurverwaltung eifrig bestrebt, die Untersuchung zu fördern.

Über Nitroderivate der β-Resorcylsäure [2, 4-Dioxybenzencarbonsäure (1)]

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landes-Oberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Dezember 1904.)

Allgemeiner Teil.

Vor einiger Zeit hatte ich über die Einwirkung von Salpetersäure auf β-Resorcylsäure[1] berichtet und dabei eine bei dieser Reaktion entstehende Mononitro-β-resorcylsäure eingehender behandelt, ohne damals über deren Konstitution genauen Aufschluß geben zu können. Im Laufe der seit jener Zeit fortgesetzten Versuche ergab sich nun, daß jene Nitroverbindung beim Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperatur (130 bis 150°) Kohlendioxyd abspaltet und dabei in das 4-Nitroresorcin[2] (Nitro-1-dioxy-2, 4-benzen) übergeht. Es muß demnach die genannte Mononitro-β-resorcylsäure die Nitro-5-dioxy-2,4-benzencarbonsäure (1) sein, wie dies nachstehendes Formelbild erläutert:

CO_2H

OH

NO_2

OH

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf β-Resorcylsäure entstehen außer dieser Nitroresorcylsäure auch noch

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 21.

[2] Gleichzeitig konnte nachgewiesen werden, daß diese Verbindung aus Wasser mit $^1/_2$ Molekül Kristallwasser erhalten werden kann.

Styphninsäure und einige andere in geringen Mengen auftretende Nebenprodukte. Ich habe nun die Reaktion weiter studiert und suchte durch Behandlung von Nitroresorcylsäure mit rauchender Salpetersäure nähere Aufschlüsse zu erhalten, da ich annahm, daß die genannte Nitroresorcylsäure jedenfalls zuerst entsteht und erst durch die weitere Einwirkung von Salpetersäure in Styphninsäure übergeht, wobei möglicherweise auch noch andere Zwischenprodukte auftreten. Die nähere Untersuchung bestätigte denn auch diese Annahme.

Im Anfange stellten sich der Untersuchung allerdings große Schwierigkeiten in den Weg, da es nahezu unmöglich schien, durch Umkristallisieren zu einheitlichen Verbindungen zu gelangen. Erst als sich herausstellte, daß das Umkristallisieren aus heißem Wasser zu einer Veränderung des Hauptreaktionsproduktes führt, ließ sich der geeignete Weg zu seiner Reingewinnung finden. Es ist nämlich durchaus nötig, die Dauer der Einwirkung des heißen Wassers einerseits, wie auch seine Temperatur andrerseits möglichst einzuschränken, um so die Zersetzung auf ein Minimum zu reduzieren. Es ergab sich nun, daß bei Einwirkung von kalter rauchender Salpetersäure auf Nitroresorcylsäure vorwiegend eine Dinitroresorcylsäure gebildet wird. Diese Dinitroresorcylsäure zerfällt beim Erhitzen mit Wasser schon bei dessen Siedepunkt leicht in Kohlendioxyd und ein Dinitroresorcin. Der Zerfall erfolgt, wie durch einen Versuch festgestellt wurde, nahezu quantitativ.

Das bei dieser Spaltung entstehende Dinitroresorcin zeigte im vollständig reinen Zustande den Schmelzpunkt 147 bis 148°, während Benedikt[1] und Kostanecky[2] den Schmelzpunkt des benachbarten (2, 4)-Dinitroresorcins mit 142°, Lippmann und Fleißner[3] ihn mit 145° angeben. Da das symmetrische (4, 6)-Dinitroresorcin erst bei 212° schmilzt und auch sonst ganz andere Eigenschaften aufweist, war es naturgemäß von vornherein ganz ausgeschlossen. Es bleiben nun noch folgende, durch die Formeln I und II ausgedrückte, bisher unbekannte Verbindungen zu erwägen:

---

1 Monatshefte für Chemie, *2*, 324.

2 Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, *21*, 3122.

3 Monatshefte für Chemie, *6*, 814.

OH, NO_2, NO_2, OH   OH, NO_2, OH, NO_2

I.   II.

Da keine der durch die Formeln I und II ausgedrückten Verbindungen in Styphninsäure übergehen kann, das durch Kohlendioxydabspaltung aus der Dinitroresorcylsäure entstehende Dinitroresorcin bei der Behandlung mit Salpetersäure aber Styphninsäure liefert, konnte leicht gezeigt werden, daß auch diese Formeln ihm nicht beigelegt werden können. Es muß demnach, trotz des verschiedenen Schmelzpunktes und auch mancher anderer kleiner Verschiedenheiten, wie beispielsweise in den Eigenschaften des Baryumsalzes, das benachbarte Dinitroresorcin (Dinitro-1,3-dioxy-2,4-benzen) entstanden sein.

Worauf die genannten Verschiedenheiten zurückzuführen sind, läßt sich nicht mit voller Bestimmtheit angeben. Vermutlich waren die anderen Präparate doch nicht so rein wie das meine, das durch eine Reaktion entstanden war, die Verunreinigungen nahezu gänzlich ausschließt. Es scheint, daß bei Nitrokörpern schon Spuren von fremden Stoffen genügen, um den Schmelzpunkt erheblich herabzudrücken. Bei der Styphninsäure konnte ich nämlich ähnliche Beobachtungen machen. Ich hatte anscheinend völlig reine Säure vom Schmelzpunkt 168° in Händen, die dann doch nach mehrmaligem Umkristallisieren den richtigen Schmelzpunkt 175° zeigte. Ich erwähne dies auch deshalb, weil im Beilstein, Ergänzungsband II, p. 569, sich der Schmelzpunkt ebenfalls mit 168° angegeben findet. Bei der Styphninsäure ist übrigens auch die Raschheit des Erhitzens von größerem Einfluß.

Daß Nitrokörper oftmals unter scheinbar gleichen Umständen Baryumsalze von etwas abweichendem Aussehen und verschiedenem Gehalt an Kristallwasser geben, konnte ich ebenfalls an der Styphninsäure gelegentlich beobachten, so daß die analoge Erscheinung beim 2,4-Dinitroresorcin eigentlich nichts besonders Auffallendes bietet.

Mit der Feststellung der Konstitution des aus der Dinitroresorcylsäure entstehenden Dinitroresorcins war auch die Konstitution dieser Säure aufgeklärt. Sie ist dementsprechend als Dinitro-3,5-dioxy-2,4-benzencarbonsäure (1) zu bezeichnen und ihr folgende Formel beizulegen:

COOH
OH
NO_2 NO_2
OH

Zur näheren Charakterisierung der Säure wurden dann noch einige ihrer Salze dargestellt und analysiert; besonders bemerkenswert sind die schwer löslichen Kaliumsalze.

Im Anhange an diese Untersuchungen wurde schließlich das Silbersalz der Styphninsäure eingehender studiert, da mir dies aus einem besonderen Grunde[1] wünschenswert erschien; es zeigte sich, daß man dieses Salz je nach der Konzentration der Lösung, aus der es sich ausscheidet, entweder mit oder ohne einem Molekül Kristallwasser erhalten kann; die beiden Salze sind auch in der Farbe voneinander verschieden.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Wasser auf Mononitro-β-resorcylsäure bei höherer Temperatur.

3·5 *g* Nitroresorcylsäure wurden mit 12 cm^3 Wasser im Einschlußrohr 3 Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet, wobei unter ziemlichem Druck ein Gas (Kohlendioxyd) entwich. Der Rohrinhalt war bis auf etwas dunkle harzige Massen flüssig, von brauner Farbe und zeigte einen schwachen, an Phenol erinnernden Geruch; auf der Oberfläche der Flüssigkeit zeigten sich ölige Ausscheidungen. Nachdem von letzteren durch Filtration durch ein feuchtes Filter getrennt worden war, wurde mit Äther ausgeschüttelt.

[1] Vergl. Monatshefte für Chemie, *25*, 574.

Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdunsten einen gelben festen Rückstand, der aus heißem Wasser in zu kugeligen Drusen vereinigten gelben Nadeln kristallisierte. Aus verdünntem Alkohol werden winzige kugelige Kristallaggregate erhalten. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert die Substanz und bildet dann schöne, zitronengelbe Nadeln. Die lufttrockene Verbindung (nach mehrtägigem Liegen an der Luft) schmilzt bei etwa 80°, wird sie aber über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, so liegt der Schmelzpunkt bei 113°.

Um zu sehen, ob diese Erscheinung von einem Kristallwassergehalt der Substanz herrühre, wurde folgender Versuch gemacht:

0·2967 *g* lufttrockene Verbindung wurden im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und verloren hiebei 0·0162 *g* an Gewicht.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_4 + \frac{1}{2} H_2O$
H_2O	5·46	5·48

Die Substanz enthielt demnach tatsächlich Kristallwasser.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0·4246 *g* exsikkatortrockene Substanz gaben 34·0 *cm*³ feuchten N bei 16° und 737 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)_2NO_2$
N	9·05	8·98

Es war demnach aus der Nitroresorcylsäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd Nitroresorcin gebildet worden, und zwar, wie aus dem Schmelzpunkt und den übrigen Eigenschaften hervorgeht, das 4-Nitroresorcin.[1]

Wird die Nitroresorcylsäure mit Wasser bloß auf 135 bis 140° erhitzt, so tritt zwar keine Bildung von Schmieren ein, es bleibt aber ein großer Teil der Säure unverändert. Bei einem

[1] Ich habe für gewöhnlich diese kurzen Namen, wie sie im »Beilstein« vorkommen, beibehalten.

Versuch konnten nach fünfstündigem Erhitzen von 5 *g* Nitroresorcylsäure mit 20 cm^3 Wasser auf 140° noch 3 *g* unveränderte Säure zurückgewonnen werden.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Nitroresorcylsäure; Darstellung der Dinitroresorcylsäure.

50 *g* Nitroresorcylsäure wurden mit 200 cm^3 rauchender Salpetersäure übergossen und unter Kühlung (durch kaltes Wasser) durch 7 Minuten damit stehen gelassen, wobei die Verbindung rasch in Lösung ging.

Die klare Lösung wurde nun auf Eis gegossen und die hiedurch zur Ausscheidung kommende Substanz nach erfolgtem Schmelzen des Eises abfiltriert. Zu ihrer Reinigung wurde sie mit so viel heißem Wasser übergossen, daß alles bis auf einen kleinen Rest einer schwerer löslichen Verbindung in Lösung ging. Beim Erkalten schied sich zunächst noch etwas von dieser Verbindung aus und wurde deshalb abermals filtriert. Das erhaltene Filtrat erstarrte bei vollständigem Erkalten zu einem Kristallbrei, der aus feinen gelblichen Nadeln besteht. Das geschilderte Reinigungsverfahren muß so oft wiederholt werden, bis sich die Substanz in heißem Wasser leicht und ohne einen Rückstand zu hinterlassen löst; gewöhnlich genügt hiezu dreimaliges Umkristallisieren. Wird die Verbindung mit dem Wasser in üblicher Weise erwärmt und nicht sofort mit dem heißen Wasser in Berührung gebracht, so tritt teilweise Zersetzung ein und eine Reingewinnung ist nahezu ausgeschlossen.

Die erhaltene Verbindung kristallisiert in hellgelben, zu Büscheln vereinigten, flachen Nadeln, die beim Liegen an der Luft, rascher im Exsikkator, fast vollkommen farblos werden. In kaltem Wasser löst sie sich mit gelber Farbe in nicht unbedeutender Menge, sehr leicht ist sie in heißem Wasser (schon unter 100°) löslich. Auch Alkohol ist ein sehr gutes Lösungsmittel für die Verbindung. Der Schmelzpunkt ist unscharf; schon bei 180° beginnt sie zu sintern und teilweise zu sublimieren, ist aber erst bei 205° vollkommen geschmolzen. Daß die Substanz trotzdem einheitlich ist, geht sowohl aus dem

stets gleichen Verhalten verschiedener Fraktionen als auch aus dem homogenen Aussehen unter dem Mikroskop und aus analytischen Versuchen, die ich in größerer Zahl anstellte hervor.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·2767 *g* exsikkatortrockene Substanz[1] gaben 0·0559 *g* H_2O und 0·3455 *g* CO_2.
0·4860 *g* exsikkatortrockene Substanz gaben 51·4 *cm*³ N bei 19° C. und 735 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4N_2O_8$
C	34·05	34·42
H	2·24	1·63
N	11·77	11·47

Es war demnach bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Nitro-β-resorcylsäure eine Dinitro-β-resorcylsäure entstanden.

Salze der Dinitro-β-resorcylsäure.

Sekundäres Ammoniumsalz $C_7H_2N_2O_8(NH_4)_2$.

3 *g* Dinitroresorcylsäure wurden in warmem Wasser gelöst, hierauf Ammoniak hinzugefügt und über Nacht stehen gelassen. Die ausgeschiedenen zitronengelben Nadeln wurden abgesaugt und getrocknet.

0·4914 *g* exsikkatortrockenes Salz gaben 88·2 *cm*³ feuchten N bei 16° C. und 735 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_2N_2O_8(NH_4)_2$
N	20·23	20·14

Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; beim Erhitzen in der Eprouvette verpufft es.

[1] Das Trocknen bei höherer Temperatur bewirkt eine teilweise Zersetzung.

Primäres Kaliumsalz $C_7H_3KN_2O_8$.

2 *g* Dinitroresorcylsäure wurden in Kalilauge gelöst und die alkalische Lösung so lange tropfenweise mit Salpetersäure versetzt, bis die Farbe von Orange in Gelb übergegangen war. Hiebei schied sich ein kristallinischer gelber Niederschlag aus, der abfiltriert, etwas gewaschen und nach dem Trocknen mit Alkohol zur Entfernung etwa mitausgeschiedener freier Säure mehrmals ausgekocht wurde.

Die so erhaltenen gelben Kristalle sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und kristallisieren aus heiß gesättigten, wässerigen Lösungen beim Erkalten in orange gefärbten Kristallen aus. Die gelben, ursprünglich erhaltenen Kristalle enthalten kein Kristallwasser. Beim Erhitzen auf Platinblech verpuffen sie, wie alle Salze der Dinitroresorcylsäure.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·3659 *g* (bei 130° getrocknet; kein Verlust) gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·1114 *g* K_2SO_4.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3KN_2O_8$
K	13·67	13·87

Sekundäres Kaliumsalz $C_7H_2K_2N_2O_8$.

Wird zu einer warmen wässerigen Lösung von Dinitroresorcylsäure vorsichtig Kalilauge gesetzt, so scheidet sich bald ein schwerer kristallinischer Niederschlag von orangeroter Farbe aus, der nach dem Abfiltrieren und Trocknen ein orangefarbenes Pulver darstellt. Unter dem Mikroskop zeigen sich büschelförmig gruppierte Nadeln.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

0·3920 *g* bei 130° getrocknete Substanz (kein Gewichtsverlust) gaben 0·2000 *g* K_2SO_4.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_2K_2N_2O_8$
K	22·91	24·37

Das Salz war demnach nicht ganz rein; offenbar war etwas primäres Kaliumsalz beigemengt, was bei der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung leicht begreiflich ist.

Außer diesen beiden Kaliumsalzen muß noch ein drittes, leichter lösliches bestehen, da sich beide Salze in überschüssiger Kalilauge mit tief orangeroter Farbe lösen.

Sekundäres Baryumsalz.

Dieses Salz wurde durch doppelte Umsetzung aus warmen Lösungen von sekundärem dinitroresorcylsaurem Ammonium und Baryumchlorid erzeugt; beim Erkalten schieden sich büschelförmig angeordnete, orangegelbe Nadeln aus.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0·3604 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·2024 *g* $BaSO_4$.
II. 0·3802 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 180° 0·0351 *g* an Gewicht.
III 0·3451 *g* bei 180° [1] getrocknetes Salz gaben 0·2140 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	$C_7H_2N_2O_8Ba+2H_2O$	$C_7H_2N_2O_8Ba$
Ba	33·06	—	36·50	33·22	36·22
H_2O	—	9·23	—	8·67	—

Sekundäres Silbersalz $C_7H_2Ag_2N_2O_8$.

Zur Herstellung dieses Salzes wurde eine heiße Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat gefällt. Der orangerote Niederschlag zeigt sich unter dem Mikroskop als aus Büscheln gelber Nädelchen bestehend.

Das Silbersalz ist in viel heißem Wasser löslich.

0·3945 *g* bei 100° getrocknetes Silbersalz gaben 0·2457 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_2N_2O_8Ag_2$
Ag	46·87	47·16

[1] Das Trocknen muß bei dieser hohen Temperatur vorgenommen werden, weil das Baryumsalz erst bei dieser wasserfrei wird; bei 131° enthält es noch genau ein Molekül H_2O (Ba gefunden 34·50, berechnet für $C_7H_2N_2O_8Ba+H_2O$ 34·57).

Einwirkung von kochendem Wasser auf Dinitro-β-resorcylsäure.

5 *g* Dinitroresorcylsäure wurden mit 60 *cm*³ Wasser durch 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht und gleichzeitig ein schwacher Luftstrom hindurchgeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkler (orangerot) und im Kühler zeigen sich geringe Mengen braungelber Tröpfchen von stechendem Geruch.

Beim Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einem gelben Kristallbrei, der abgesaugt und zweimal aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Die so erhaltene Verbindung ist wesentlich dunkler gefärbt als die Dinitroresorcylsäure und auch bedeutend schwerer in Wasser löslich als diese.

Sie besitzt goldgelbe Farbe und kristallisiert in schmalen, mikroskopisch kleinen Blättchen, die im reinen Zustande bei 147 bis 148° schmelzen; vor dem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt bei 145°. In Alkohol ist die Substanz so leicht löslich, daß sie darin zerfließt.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·4139 *g* exsikkatortrockene Substanz gaben 52·6 *cm*³ feuchten N bei 16·5° und 936 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OH)_2(NO_2)_2$
N	14·30	14·00

Die Verbindung besitzt demnach die Zusammensetzung eines Dinitroresorcins. Da von den bekannten Dinitroresorcinen das eine den Schmelzpunkt 142°,[1] das andere den Schmelzpunkt 212° besitzt, erschien es notwendig, noch durch weitere Versuche die Konstitution des erhaltenen Körpers aufzuklären.

Zu diesem Zwecke wurde 1 *g* des Dinitroresorcins mit 50 *cm*³ verdünnter Salpetersäure (1 : 10) bis zur Lösung erwärmt und das Erhitzen dann noch durch eine Stunde im

[1] Benedikt, Monatshefte für Chemie, *2*, 324; Kostanecky, Berl. Ber., *21*, 3122.

Wasserbade fortgesetzt. Hiebei wurde die Flüssigkeit immer heller und es trat Ausscheidung von Kristallen ein, die das Aussehen von Styphninsäure zeigten und nach dem Umkristallisiren bei 175° [1] schmolzen.

Bei der Analyse dieser Substanz wurden folgende Werte erhalten:

0·3854 *g* bei 100° getrocknete Substanz gaben 61·2 *cm*³ feuchten N bei 20° und 734 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(OH)_2(NO_2)_3$
N	17·53	17·14

Hiedurch sowie durch die Herstellung des charakteristischen Silbersalzes konnte unzweifelhaft nachgewiesen werden daß Styphninsäure entstanden war. Die Bildung der Styphninsäure ist aber mit Rücksicht auf die Konstitution der Mononitro-β-resorcylsäure nur dadurch zu erklären, daß aus der Dinitroresorcylsäure durch Kohlendioxydabspaltung das benachbarte 2,4-Dinitroresorcin entstanden war.

Ich hatte zur Kontrolle der Zusammensetzung des durch Einwirkung von Wasser auf die Dinitroresorcylsäure entstandenen Körpers auch ein Baryumsalz desselben dargestellt und analysiert; da seine Eigenschaften wesentlich andere waren als sie in der Literatur für das Baryumsalz des benachbarten Dinitroresorcins angegeben werden, so will ich das Wichtigste hierüber hier kurz mitteilen.

Baryumsalz des Dinitroresorcins.

1 *g* Dinitroresorcin wurde in Wasser gelöst, mit Baryumcarbonat gekocht, hierauf filtriert und das Filtrat erkalten gelassen; hiebei schieden sich rotgelbe Flocken aus, die unter dem Mikroskop kristallinische Struktur erkennen ließen.

---

[1] Bei langsamem Erhitzen; rasches Erhitzen gibt einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0·5258 *g* verloren bei 130° 0·0290 *g* an Gewicht.
II. 0·5445 *g* bei 130° getrocknetes Salz gaben 0·3760 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_6(NO_2)_2(OH)_2Ba+H_2O$	$C_6(NO_2)_2(OH)_2Ba$
H_2O	5·52	5·09	—
Ba	40·65	—	40·96

Wird das Baryumsalz aus Baryumchlorid und dem Ammoniumsalz des Dinitroresorcins hergestellt, so erhält man ein Salz von anderen Eigenschaften und anderem Gehalt an Kristallwasser. Die Substanz bildet dann (bräunlich) gelbe, flache, mikroskopisch kleine Nadeln, die in heißem Wasser nicht besonders schwer löslich sind.

Bei der Analyse wurden folgende Werte erhalten:

I. 0·3734 *g* bei 130° getrocknete Substanz gaben 0·2450 *g* $BaSO_4$.
II. 0·3428 *g* lufttrockenes Salz verloren bei 180° (unter Dunkelfärbung) 0·0595 *g* an Gewicht.
III. 0·2733 *g* bei 180° getrocknetes Salz gaben 0·1874 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		
	I	II	III
Ba	38·63	—	40·37
H_2O	—	17·35	—

	Berechnet für		
	$C_6H_2N_2O_6Ba+4H_2O$	$C_6H_2N_2O_6Ba+H_2O$	$C_6H_2N_2O_6Ba$
Ba	—	38·88	40·96
H_2O	17·67	—	—

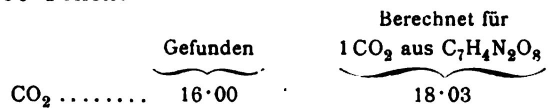
Ein Baryumsalz von den von Bendikt[1] und Lippmann[2] beschriebenen Eigenschaften konnte ich nicht erhalten.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *2*, 324.
[2] Monatshefte für Chemie, *6*, 815.

Es erschien mir von Interesse, einerseits die Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Dinitroresorcylsäure direkt nachzuweisen, andrerseits aber auch zu untersuchen, inwieweit diese Spaltung bei 100° quantitativ erfolgt. Zu diesem Zwecke wurden 4·1039 *g* Dinitroresorcylsäure in heißem Wasser gelöst, der Kolben mit einem Rückflußkühler und letzterer mit einem Chlorcalcium- und einem gewogenen Natronkalkrohr verbunden. Es wurde dann unter Durchleiten eines schwachen Luftstromes (der vorher von Kohlendioxyd befreit worden war) durch 5 Stunden gekocht, hierauf das Natronkalkrohr abermals gewogen. Die Gewichtszunahme betrug 0·6566 *g*.

In 100 Teilen:



	Gefunden	Berechnet für $1\,CO_2$ aus $C_7H_4N_2O_8$
CO_2	16·00	18·03

Die Zersetzung erfolgt demnach schon bei der Siedetemperatur des Wassers nahezu vollständig.

Anhang.

Versuche beim Ononin[1] ließen es wünschenswert erscheinen, das Silbersalz der Styphninsäure näher zu untersuchen. Da ich bei den vorstehend beschriebenen Versuchen reine Styphninsäure in genügender Menge erhielt, so habe ich dies getan und teile ich die Resultate hier kurz mit.

Wird styphninsaures Silber aus sehr verdünnten Lösungen zur Ausscheidung gebracht, so erhält man die schon von Will beschriebenen, Palmzweig ähnlichen Kristallaggregate; aus konzentrierteren Lösungen scheiden sich goldgelbe, dicke Kristallbüschel aus. Sind die Lösungen sehr stark konzentriert und kühlt man rasch ab, so erhält man bräunlichrote Kristalle, die sich in der Zusammensetzung von den gelben dadurch unterscheiden, daß sie wasserfrei sind, während die ersteren

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 574.

noch nach dem Trocknen bei 100° ein Molekül Wasser enthalten.

0·3159 *g* bei 100° getrocknetes (kein Verlust) braunes Silbersalz gaben 0·1956 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6HAg_2N_3O_8$
Ag	46·61	47·04

Es war demnach das aus den Oxydationsprodukten des Ononins mit Salpetersäure erhaltene, Monatshefte für Chemie, *25*, 574, beschriebene Silbersalz tatsächlich styphninsaures Silber, worauf schon die Eigenschaften des betreffenden Oxydationsproduktes ziemlich sicher hinwiesen; eine nähere Untersuchung war aber dort der geringen Menge wegen undurchführbar.

Inwieweit dieser Nachweis für die Konstitution des Ononins von Bedeutung ist, wurde schon an der betreffenden Stelle besprochen.

Kondensation von Phenylaceton mit Phenanthrenchinon

von

stud. phil. **Hugo Lang.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1904.)

Bei der Kondensation von Phenylaceton mit Benzaldehyd erhielten Goldschmiedt und Knöpfer[1] verschiedene Verbindungen, je nachdem die Kondensation in alkalischer Lösung oder unter dem Einfluß gasförmiger Salzsäure stattgefunden hatte. Von diesen Verbindungen sind besonders zwei bemerkenswert: ein bei 71° schmelzendes Keton, das unmittelbar durch Kalilauge aus den beiden Komponenten entstand, und ein Isomeres vom Schmelzpunkt 53°, das durch Abspaltung von Salszäure aus dem bei der Kondensation mit gasförmigem Chlorwasserstoff gebildeten Chlorbenzylphenylaceton ($C_{16}H_{15}ClO$) entstanden war. In einer späteren Abhandlung zeigten dann Goldschmiedt und Krczmař,[2] daß dem in alkalischer Lösung entstehenden Keton folgende Strukturformel

$$\begin{array}{r} C_6H_5.CH_2CO\!-\!CH \\ \| \\ C_6H_5.CH \end{array}$$

zukommen muß; ferner daß dieses Keton im stande ist, nochmals mit einem Molekül Benzaldehyd zu reagieren. Für das

[1] Goldschmiedt und Knöpfer, Monatshefte für Chemie, *18*, 437 (1897); *19*, 455 (1898).

[2] Goldschmiedt und Krczmař, Monatshefte für Chemie, *22*, 659 (1901).

durch Abspaltung von Salzsäure entstandene Keton wurde die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C-CO.CH_3 \\ \quad\quad\;\; \| \\ C_6H_5.CH \end{array}$$

sichergestellt. Dasselbe reagiert nicht mehr mit Benzaldehyd. Damit war bewiesen, daß in alkalischer Lösung zuerst die Methylgruppe und erst nach ihrer Besetzung die Methylengruppe reagiert. Mit gasförmiger Salzsäure hingegen erfolgt die Kondensation nur an der Methylengruppe. Dieselbe Beobachtung machten später Harries und Müller[1] bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Methyläthylketon, hiedurch zugleich einen diesbezüglichen Irrtum Levinstein's[2] korrigierend. Daß bei der Kondensation substituierter unsymmetrischer Ketone die Natur des Substituenten einen wesentlichen Einfluß auf den Gang der Reaktion hat, wiesen Stoermer und Wehln[3] bei der Kondensation von Phenoxyaceton mit Benzaldehyd nach. Es entsteht nämlich hier in alkalischer Lösung der Körper

$$\begin{array}{l} C_6H_5O.C-CO-CH_3 \\ \quad\quad\quad\;\; \| \\ C_6H_5-CH \end{array}$$

und nicht, wie zu erwarten wäre, ein Körper von der Form $C_6H_5O.CH_2.CO.CH = CH.C_6H_5$. Allerdings entsteht derselbe Körper auch, wenn die Kondensation mit gasförmiger Salzsäure vorgenommen wird, so daß dieselbe wenigstens in saurer Lösung normal verläuft.

Da nun Ketone sich sowohl mit Aldehyden wie auch mit Ketonen, beziehungsweise Diketonen zu verbinden vermögen, war es von großem Interesse zu untersuchen, ob die von Goldschmiedt und seinen Schülern bei der Kondensation von Phenylaceton aufgefundene Regel, daß das unsymmetrische Keton in alkalischer Lösung erst mit der Methylgruppe, in

[1] Harries und Müller, Berl. Ber., *35*, 966 (1902).

[2] Levinstein, Inaug.-Dissert., Berlin 1902.

[3] Stoermer und Wehln, Berl. Ber., *35*, 3550 (1902).

saurer mit der Methylengruppe reagiert, auch bei solchen Reaktionen Geltung haben werde. Um dies festzustellen, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmiedt Phenanthrenchinon mit Phenylaceton kondensiert. Es war hier die Möglichkeit gegeben, daß, je nach den Reaktionsbedingungen, ein oder zwei Moleküle des Ketons sich mit dem Diketon kondensierten und daß, je nachdem in alkalischer oder saurer Lösung gearbeitet wurde, verschiedene Körper entstehen konnten. Leider haben sich diese Erwartungen nicht erfüllt, trotzdem die Versuchsbedingungen auf das mannigfachste variiert worden sind; es entstand bei allen Versuchen in alkalischer Lösung dasselbe Kondensationsprodukt, während in saurer Lösung eine Reaktion überhaupt nicht zu erzielen war. Die neue Verbindung zeigt vielfach Analogien mit dem von Japp und Burton[1] aus Benzil und Methyläthylketon dargestellten Methylanhydroacetonbenzil

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5.C{=}C.CH_3 \\ \qquad\;\; | \\ C_6H_5.C(OH){-}CH_2 \end{array}\right\rangle C{=}O$$

und es dürfte ihr somit eine analoge Struktur zukommen:

$$\left.\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5 \\ C_{12}H_8\text{(Phenanthren)}\; C{=}C \\ \qquad\qquad\quad\;\; C{-}CH_2 \\ \qquad\qquad\quad\;\; OH \end{array}\right\rangle C{=}O$$

Folgt man der von Japp und Klingemann[2] eingeführten Bezeichnung, so wäre der Körper als Phenanthroxylenphenylaceton zu bezeichnen.

[1] Japp und Burton, Chem. Soc., *51*, 430.

[2] Japp und Klingemann, Chem. Soc., *43*, 29 (1883).

Kondensation.

Da schon von Japp und seinen Schülern beobachtet worden war, daß verschiedene Kondensationsprodukte entstehen können, je nachdem die Kondensation in alkoholischer oder wässeriger Lösung ausgeführt wird, wurde die Kondensation zunächst in absolut alkoholischer Lösung vorgenommen.

5 *g* sehr fein zerriebenes Phenanthrenchinon und 4 *g* Phenylaceton wurden unter Zusatz von fünf Tropfen Piperidin als Kondensationsmittel mit 200 cm^3 absolutem Alkohol auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt, wobei die Flüssigkeit eine dunkle Färbung annahm. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig Wasser zugesetzt, wobei sich ein gelblicher, flockiger Niederschlag abschied. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wurden schöne lange Nadeln erhalten, die schwach grün gefärbt waren. Die Substanz schmolz bei 188° unter sehr geringer Zersetzung. Da keine befriedigende Ausbeute erhalten wurde und nicht zu konzentrierte Kalilauge keinen Einfluß auf das Phenanthrenchinon zeigte, wurde später immer Kalilauge als Kondensationsmittel verwendet.

5 *g* Chinon wurden mit 4 *g* Keton unter Zusatz von 4 cm^3 achtprozentiger Kalilauge mit 200 cm^3 absolutem Alkohol erwärmt; nach dem Erkalten wurde wieder mit Wasser gefällt, der Niederschlag umkristallisiert und der Schmelzpunkt bestimmt. Derselbe lag bei 188°. In der Folge wurde das Kondensationsprodukt ganz ohne Lösungsmittel dargestellt, da dieses Verfahren die besten Ausbeuten lieferte:

10 *g* sehr fein zerriebenes Phenanthrenchinon wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Keton (8 *g*) unter Zusatz von 6 cm^3 wässeriger Kalilauge (1 : 10) ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbad unter häufigem Umschütteln erwärmt. Die dickflüssige, hellrote Masse wird erst leichtbeweglich, dann schwarzbraun und zähe und nach einiger Zeit ganz fest. Die erhaltene braune Masse wird fein zerrieben, erst mit heißem und dann mit kaltem Wasser gut gewaschen. Hierauf wird mit stark verdünntem Alkohol nachgewaschen. Der kristallinische Rückstand wird mit heißem Alkohol (96%)

behandelt, wobei alles, bis auf einen ganz kleinen Rest, in Lösung geht. Diese Reste wurden gesammelt und für sich untersucht; sie scheinen aus einem dem Kondensationsprodukt isomeren Körper zu bestehen, wovon später die Rede sein soll.[1]

Die Ausbeute hängt von der Konzentration der Kalilauge und der Dauer des Erhitzens ab. Unter obigen Bedingungen kam die Ausbeute an rohem Kondensationsprodukt ungefähr der Menge des angewendeten Ketons gleich. Wird das Keton in großem Überschuß angewendet, so bleibt die Reaktionsmasse sehr lange zähflüssig, doch entsteht auch dann dasselbe Kondensationsprodukt.

Phenanthroxylenphenylaceton.

Der erhaltene Körper bildet lange, sehr schwach grünlich gefärbte Nadeln, die sich in Chloroform, heißem Alkohol, Äther und Benzol leicht lösen, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich sind. Sie schmelzen bei 188° unter geringer Zersetzung. Schon sehr geringe Mengen lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv blaugrüner Färbung, die von der des Phenanthrenchinons mit konzentrierter Schwefel-

---

[1] Bei den ersten Kondensationen, die ich mit einem käuflichen, als chemisch rein bezeichneten Phenanthrenchinon ausführte, blieb nach dem Auskochen mit Alkohol ein gelber Rückstand, der aus Xylol in gelben langen Nadeln kristallisierte; der Körper ließ sich durch Sublimation völlig rein gewinnen und ist wie sein Schmelzpunkt (273°), die Reaktion mit Zinkstaub und Natronlauge sowie die Analysen beweisen, Anthrachinon, das in dem verwendeten Phenanthrenchinon in einer Menge von ungefähr 8 bis 10% enthalten war.

I. 0·2637 *g* gaben 0·7492 *g* CO_2 und 0·0866 *g* H_2O.
II. 0·2325 *g* gaben 0·6845 *g* CO_2 und 0·0784 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{14}H_8O_2$
C	80·9	80·4	80·8
H	3·7	3·7	8·8

Später, aus anderer Quelle bezogene Präparate erwiesen sich frei von dieser Verunreinigung.

säure verschieden ist. Die mit Piperidin und Kalilauge erhaltenen Produkte waren identisch.

0·2211 *g* Substanz gaben 0·6862 *g* CO_2 und 0·0981 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{16}O_2$
C	84·7	85·2
H	4·9	4·9

Molekulargewichtsbestimmung. Als Lösungsmittel wurde Benzol verwendet.

	Lösungs-mittel	Substanz	Kon-zentration	Erhöhung	Gefunden	Berechnet
1	30·231	0·2116	0·70	0·09°	280	324
2		0·2912	0·96	0·116°	303	

Danach entsteht die Substanz durch Austritt eines Moleküls Wasser aus einem Molekül Phenanthrenchinon und einem Molekül Phenylaceton.

$$C_{14}H_8O_2+C_9H_{10}O = C_{23}H_{16}O_2+H_2O.$$

Phenylhydrazon. 2 *g* Substanz wurden in heißem Alkohol gelöst und 2·5 *g* Phenylhydrazin und dieselbe Menge 50prozentiger Essigsäure hinzugefügt, dann eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten fiel ein dunkelbrauner Körper aus, der in Alkohol, Methylalkohol und Äther schwer löslich war. Zur Reinigung wurde der Körper in siedendem Benzol gelöst und nach dem Erkalten mit Alkohol gefällt; die Substanz bildet dann schöne Kristalldrusen von langen rotbraunen Nadeln, die unter starker Zersetzung bei 181 bis 184° schmelzen.

I. 0·2213 *g* Substanz gaben 0·6808 *g* CO_2 und 0·1115 *g* H_2O.

II. 0·2495 *g* Substanz lieferten 15 cm^3 N bei 20·5° und 746·1 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{29}H_{22}ON_2$
	I	II	
C........	83·8	—	84·0
H........	5·2	—	5·3
N	—	6·8	6·7

Auch bei der Behandlung mit einem großen Überschuß von Phenylhydrazin entsteht kein Dihydrazon. Schon dieser Umstand macht es unwahrscheinlich, daß in unserem Falle eine offene Kohlenstoffkette vorliegt; wenn bei der Kondensation von Phenanthrenchinon mit Phenylaceton durch Verkettung des Chinons mit der Methylgruppe des Ketons ein Körper mit offener Kohlenstoffkette entstanden war, so konnte man annehmen, daß dieser bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit in die entsprechende ungesättigte Säure übergehen werde. Stoermer und Wehln[1] haben nämlich gezeigt, daß die Oxydation der Ketone mit offener Kette von der Form $C=C.CO.CH_3$ mit Natriumhypochlorit so verläuft, daß unter Abspaltung von Chloroform die dem Keton entsprechende ungesättigte Säure entsteht. Die Oxydation wurde wiederholt ausgeführt, aber die ganze Menge des zurückgebliebenen Körpers erwies sich nach zweimaligem Umkristallisieren als unangegriffenes Kondensationsprodukt.

Der Nachweis einer Hydroxylgruppe durch die Bildung eines Acetylproduktes gelang nicht, da das Kondensationsprodukt sich sowohl bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid in der Kälte (unter Zusatz von wenig konzentrierter Schwefelsäure) wie auch mit Essigsäureanhydrid in der Wärme zum großen Teile zersetzt. Eine geringe Menge kristallisierter Substanz von höherem Schmelzpunkt als das Ausgangsmaterial, die sich gebildet hatte, konnte nicht in genügender Menge in reinem Zustande isoliert werden. Vielleicht läßt sich dieses Verhalten der Substanz damit erklären, daß es allgemein

[1] Stoermer und Wehln, Berl. Ber., *35*, 3549 (1902).

nicht leicht gelingt, tertiäre Hydroxylgruppen zu esterifizieren, beziehungsweise zu acetylieren.

Dibromid. Zum Nachweis einer doppelten Bindung wurde eine Addition von Brom versucht, die sich auch glatt ausführen läßt. 1 *g* Substanz wurde in trockenem Chloroform gelöst und allmählich die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, hinzugefügt. Die anfänglich auftretende Rotfärbung verschwand bald und nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb eine gelbe teigartige Masse zurück, die bald erstarrte. Die Substanz wurde in Benzol gelöst und nach Zusatz von Alkohol kristallisierte die Substanz beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in wohlausgebildeten, rhombischen Täfelchen. Beim Erhitzen in der Kapillare beginnt die Substanz bei etwa 150° sich dunkel zu färben; bei steigender Temperatur wird sie immer dunkler und ist bei 175° zu einer schmierigen Flüssigkeit geschmolzen. Beim Kochen mit Alkohol spaltet der Körper schon einen Teil seines Bromgehaltes ab.

0·1423 *g* Substanz lieferten 0·1058 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{16}O_2Br_2$
Br.........	31·8	32·7

Reduktionsprodukt. 1 *g* Substanz wurde in siedendem Alkohol gelöst, die berechnete Menge Zink und Salzsäure hinzugefügt und bis zur Lösung des Zinks auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei schied sich ein weißer, kristallisierter Körper aus; dieser wurde aus Benzol umkristallisiert und bildete dann schöne, sechsseitige Tafeln, die sich bei 190° zu zersetzen anfingen und bei 233 bis 236° flüssig wurden. Aus der alkoholischen Lösung konnte durch Wasserzusatz noch eine geringe Menge gewonnen werden. Die Ausbeute ist quantitativ. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz mit schwach gelblichgrüner Färbung. Das Reduktionsprodukt ist in Wasser, Alkohol und Äther schwer, in heißem Benzol und Chloroform leicht löslich.

I. 0·2012 *g* Substanz gaben 0·6574 *g* CO_2 und 0·1028 *g* H_2O.

II. 0·2000 *g* Substanz gaben 0·6519 *g* CO_2 und 0·1027 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{18}O$
	I.	II.	
C........	89·1	88·9	89·0
H........	5·7	5·7	5·8

Die Bildung des Reduktionsproduktes läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$C_{23}H_{16}O_2 + 2\,H_2 = C_{23}H_{18}O + H_2O.$$

Es ist sonach ein Atom Sauerstoff ausgetreten und zwei Atome Wasserstoff haben sich an die doppelte Bindung angelagert. Mit Zugrundelegung der eingangs erwähnten Strukturformel des Phenanthroxylenphenylacetons kann man dem Reduktionsprodukt folgende Formel erteilen:

```
                C6H5
               /
    CH ─── CH
                 \
                  C=O
                 /
    CH ─── CH2
```

Danach wäre es als 1-Phenyl-2, 3-orthodiphenylen-[2, 2′]-cyclopentanon zu bezeichnen.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Kondensationsprodukt bei der Reduktion mit Zinkstaub ein Sauerstoffatom abgibt, spricht auch für die diesem Körper zuerteilte Formel eines tertiären Alkohols, da nach den Beobachtungen Semmler's[1] nur Hydroxyle, die an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden

[1] Semmler, Berl. Ber., *27*, 2520 (1894); *33*, 776 (1900).

sind, durch Behandlung mit Zinkstaub ihr Sauerstoffatom leicht verlieren.

Das in dem Reduktionsprodukt noch vorhandene Sauerstoffatom gehört einer Carbonylgruppe an, wie die leichte Bildung eines Phenylhydrazons beweist.

Phenylhydrazon. 1 *g* Substanz wurde in heißem Benzol gelöst und nach Hinzufügen der berechneten Menge Phenylhydrazin und 50prozentiger Essigsäure eine halbe Stunde am Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten fielen auf Alkoholzusatz schöne Nadeln aus, die aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkristallisiert wurden. Der Körper hatte dann eine gelbbraune Farbe und schmolz unter starker Zersetzung bei 220 bis 222°.

0·1500 *g* gaben 9·6 cm^3 N bei 21° und 742 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{29}H_{24}N_2$
N	7·1	7·0

Der Versuch, die in dem Reduktionsprodukt vorhandene Carbonylgruppe durch Anwendung eines starken Reduktionsmittels zu reduzieren, war nicht von Erfolg. 2 *g* des Reduktionsproduktes wurden mit einem großen Überschuß von rauchender Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas rotem Phosphor 7 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der ungelöst gebliebene Körper von der Jodwasserstoffsäure abfiltriert und mit heißem Benzol extrahiert. Aus der Benzollösung schieden sich weiße Kristalle aus, die sich im Aussehen und Schmelzpunkt mit dem durch Zink und Salzsäure erhaltenen Produkt durchaus identisch erwiesen.

Bei der Darstellung des Kondensationsproduktes mit einer sehr schwachen Base (Piperidin) mit Kalilauge in alkoholischer und wässeriger Lösung und auch ohne Lösungsmittel war, wie im vorstehenden dargelegt worden ist, immer derselbe Körper entstanden, der aber leider zur Entscheidung der Frage, die mir gestellt war, vermöge seiner Konstitution nicht herangezogen werden konnte. Es sollte nun auch gasförmige

Salzsäure als Kondensationsmittel zur Anwendung kommen. Als in ein Gemisch der beiden Komponenten unter guter Kühlung Salzsäure eingeleitet wurde, wurden dieselben nach Beendigung der Reaktion quantitativ wiedergewonnen. Dasselbe war der Fall, wenn das Chinon und das Keton in Benzol oder Eisessig gelöst zur Anwendung kamen.

Bei der Kondensation von Phenanthrenchinon mit Acetessigester hatten Japp und Klingemann [1] eine Verbindung erhalten, der sie den Namen Phenanthroxylenacetessigester gaben. Durch Erhitzen mit Ameisensäure, Propionsäure etc. ging dieser Körper in ein stabileres Isomeres über, von dem auch zahlreiche Derivate dargestellt worden sind; dieser Körper erhielt den Namen Isophenanthroxylenacetessigester. Japp und Meldrum [2] konnten die Umlagerung eines Methylanhydroacetonbenzils in ein Isomeres ebenfalls durch Erhitzen mit verdünnten Säuren bewirken. Auch in unserem Falle trat durch Einwirkung von Schwefelsäure gleichfalls eine Umwandlung ein.

Isophenanthroxylenphenylaceton.

1 *g* des Kondensationsproduktes wurde mit verdünnter Schwefelsäure (ein Gewichtsteil Säure auf zwei Gewichtsteile Wasser) längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Die Kristalle des Kondensationsproduktes bildeten bald eine zähe, teigige Masse, die sich in Klumpen zu Boden setzte. Diese wurden fein zerrieben und nochmals mit Schwefelsäure erhitzt. Nach dem Waschen mit Wasser und sehr verdünntem Alkohol wurde der Körper aus Benzol umkristallisiert, woraus er in feinen prismatischen Säulen von weißer Farbe anschießt, die unter sehr geringer Zersetzung bei 202° schmelzen. Die Substanz ist in heißem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Pyridin leicht, in Wasser, kaltem Alkohol und Chloroform schwer

---

[1] Japp und Klingemann, Chem. Soc., *43*, 28 (1883) und *59*, 14 (1891).

[2] Japp und Meldrum, Chem. Soc., *79*. 1024 (1901).

löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit grüner Farbe. Die Ausbeute ist quantitativ.

I. 0·1836 *g* gaben 0·5686 *g* CO_2 und 0·0838 *g* H_2O.
II. 0·2500 *g* gaben 0·7764 *g* CO_2 und 0·1076 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{16}O_2$
	I	II	
C........	84·88	84·7	85·2
H	4·9	4·8	4·9

Der erhaltene Körper ist also ein Isomeres des Ausgangsproduktes und soll als Isophenanthroxylenphenylaceton oder kurz als Isoprodukt bezeichnet werden. Seine Formel könnte dann folgendermaßen geschrieben werden:

C=CH
C=O
C—CH
OH C_6H_5

Phenylhydrazon. Von dem neuen Körper wurde auf die gleiche Weise ein Hydrazon dargestellt wie von seinem Isomeren. Dasselbe bildet lange, feine, in Büscheln angeordnete Nadeln von hellroter Farbe, die sich schon oberhalb 150° zu zersetzen beginnen und bei 191° flüssig werden.

I. 0·1340 *g* gaben 0·4142 *g* CO_2 und 0·0654 *g* H_2O.
II. 0·2000 *g* gaben 12·5 *cm*³ N bei 21·5° und 741 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{29}H_{22}N_2O$
	I	II	
C........	84·2	—	84·0
H........	5·3	—	5·3
N........	—	6·8	6·7

Dibromid. Durch Addition zweier Atome Brom an die doppelte Bindung des Isoproduktes wurde ein Körper erhalten, der aus Benzol in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 192° kristallisierte.

0·2200 *g* gaben 0·1650 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{16}O_2Br_2$
Br.........	32·1	32·7

Reduktionsprodukt. Zur Reduktion wurde das Isoprodukt in Benzol gelöst, die berechnete Menge Zinkstaub und konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und bis zur Lösung des Zinks erwärmt. Beim Erkalten schieden sich weiße Kristalle aus, die im Aussehen, durch ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure und durch ihren Schmelzpunkt sich mit dem Reduktionsprodukt des Kondensationsproduktes vollkommen identisch erwiesen.

Wie bereits oben erwähnt, blieb bei den Kondensationen mit reinem Phenanthrenchinon und Phenylaceton nach dem Auskochen mit Alkohol eine sehr geringe Menge eines Körpers zurück; dieser kristallisiert aus Xylol in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 196°. Die Substanz ist in Alkohol, Äther und Ligroin schwer, in heißem Xylol und Chloroform leicht löslich. Leider reichte die geringe Menge nur zu einer Analyse und einer Molekulargewichtsbestimmung hin.

0·2201 *g* gaben 0·6793 *g* CO_2 und 0·1011 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{16}O_2$
C	84·9	85·2
H	5·0	4·9

Als Lösungsmittel für die Molekulargewichtsbestimmung wurde Chloroform verwendet.

	Lösungsmittel	Substanz	Konzentration	Erhöhung	Gefunden	Berechnet
1	31·55	0·1131	0·359	0·040°	328	
2		0·2320	0·703	0·080°	336	324
3		0·2802	0·889	0·098°	331	

Aus diesen Bestimmungen ergibt sich, daß hier ein drittes Isomeres der beiden beschriebenen Verbindungen vorliegt, das wohl durch nur einmalige Kondensation entweder an der Methyl- oder an der Methylengruppe entstanden sein dürfte. Leider konnte diese Frage, deren Aufklärung ja zunächst in Aussicht genommen war, wegen der allzu geringen Menge verfügbarer Substanz nicht gelöst werden. Einen analogen Fall, wo bei der Kondensation von Benzil mit Methyläthylketon noch ein drittes Isomeres entstand, beobachteten Japp und Meldrum,[1] die neben den beiden Methylanhydroacetonbenzilen Desylenmethyläthylketon

$$\begin{array}{ccc} & C_6H_5 & C{=}O.CH_2.CH_3 \\ & | & | \\ & C & {=\!=\!=}\ C \\ & | & | \\ C_6H_5-\!\!\! & C{=}O & H \end{array}$$

erhielten, dem sie die obige Formel erteilten, ohne zu beweisen, daß die Kondensation wirklich an der Methylgruppe stattgefunden habe.

Für die beiden Methylanhydroacetonbenzile, die ebenfalls Ähnlichkeit mit unseren Verbindungen aufweisen, stellten Japp und Meldrum folgende Formel auf:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C{=}C.(CH_3) \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.C{-}OH.CH_2 \end{array}\!\!\!\Big\rangle CO \qquad \begin{array}{l} C_6H_5.C{=}CH \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.C{-}OH.CH(CH_3) \end{array}\!\!\!\Big\rangle CO$$

α-Verbindung β-Verbindung

[1] Japp und Meldrum, loco cit.

und bezeichneten sie als α-Verbindung, wenn die CH-Gruppe des Fünferringes substituiert ist, und als β-Verbindung, wenn dies bei der CH_2-Gruppe des Ringes der Fall ist. Die α-Verbindung entsteht hauptsächlich in alkoholischer, die β-Verbindung in wässeriger Lösung mit Kalilauge als Kondensationsmittel. Da das α-Derivat noch eine mit einer Carbonylgruppe verbundene Methylengruppe enthält, könnte es sich mit einem Molekül Benzaldehyd verbinden. Das β-Derivat enthält an dem Kohlenstoffatom mit der doppelten Bindung noch ein Wasserstoffatom; es war also zu erwarten, daß durch diesen Körper alkalische Permanganatlösung entfärbt werde, da solche Verbindungen nach den Angaben v. Baeyer's erfahrungsgemäß sehr rasch mit Permanganat reagieren. In der Tat bildete das α-Derivat eine Benzylidenverbindung und das β-Derivat entfärbte rasch die alkalische Permanganatlösung.

Nachdem in unserem Falle das Phenylaceton mit dem Phenanthrenchinon so reagiert, daß nebst Austritt eines Moleküls Wasser die Methylgruppe (respektive beim Isoprodukt die Methylengruppe) mit der anderen Carbonylgruppe unter Aldolkondensation einen Ringschluß bildet, entstehen zwei dem α- und β-Methylanhydroacetonbenzil ähnliche Körper, die bei der Reduktion unter Sauerstoffentziehung und Wasserstoffaufnahme zu demselben Reduktionsprodukt führen müssen, wie nachstehende Strukturformeln zeigen:

C_6H_5
C=C
CO
COH—CH_2

und

C=CH
CO
COH.CH
C_6H_5

α-Verbindung. β-Verbindung.

Der von Japp und Meldrum in dem analogen Falle der Methylanhydroacetonbenzile durchgeführte Konstitutionsbeweis führte auch hier zum Ziele. 2 *g* des Kondensationsproduktes wurden in warmem Alkohol gelöst und nach dem

Erkalten mit 1 *g* Benzaldehyd und einigen Kubikzentimetern alkoholischer Kalilauge versetzt. Schon nach zwölfstündigem Stehen hatten sich Kristalldrusen gelber Nadeln ausgeschieden, die, aus Alkohol umkristallisiert, bei 234° unter geringer Zersetzung schmolzen.

0·2172 *g* Substanz gaben 0·6947 *g* CO_2 und 0·0938 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{20}O_2$
C	87·2	87·3
H	4·8	4·8

Der Körper ensteht also nach der Gleichung $C_{23}H_{16}O_2 + C_7H_6O = C_{30}H_{20}O_2 + H_2O$ und kann als Phenanthroxylenbenzylidenphenylaceton bezeichnet werden.

Das Isoprodukt zeigte auch nach mehrmonatlichem Stehen mit Benzaldehyd und alkoholischer Kalilauge keine Einwirkung. Hingegen entfärbte es alkalische Permanganatlösung augenblicklich; das primäre Produkt hingegen bewirkte die Entfärbung nur langsam und allmählich.

Die Analogie, welche die von mir erhaltenen Kondensationsprodukte im allgemeinen mit den Methylanhydroacetonbenzilen (bezüglich ihres Verhaltens gegen Benzaldehyd und alkalische Permanganatlösung) zeigen, ließ sich bei der Vergleichung der betreffenden Reduktionsprodukte nicht mehr aufrecht erhalten. Während Japp und Lander[1] bei der Reduktion der Derivate des Anhydroacetonbenzils nach Austritt eines Sauerstoffatoms eine Wanderung der doppelten Bindung durch Bildung von Derivaten des Diphenylcyclopentenons konstatieren konnten, tritt in unserem Falle neben dem Austritt des Sauerstoffatoms noch die Anlagerung zweier Wasserstoffatome an die doppelte Bindung ein. Wahrscheinlich ist hier durch die festere Bindung im Kerne des Phenanthrenchinons die Wanderung der doppelten Bindung unmöglich geworden. Dem Reduktionsprodukt kommt also nachstehende Struktur zu.

---

[1] Japp und Lander, Chem. Soc., *71*, 132 (1897).

C_6H_5

CH — CH

$\rangle C=O$

CH — CH_2

1-Phenyl-2, 3-diorthodiphenylen-[22']-cyclopentanon.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt, für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit angedeihen ließ, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Über die Einwirkung verdünnter Säuren auf Schwefeleisen

von

Alfred Lipschitz und **Rudolf v. Hasslinger.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Dezember 1904.)

Gelegentlich eines Demonstrationsversuches machte der eine von uns die Beobachtung, daß ein frisch hergestelltes Schwefeleisen mit Säuren in der Kälte keinen Schwefelwasserstoff entwickle. Als dieses Schwefeleisen einige Zeit nachher abermals geprüft wurde, entwickelte dasselbe ganz normal. Bei mehrmaliger Wiederholung des Versuches ergab sich folgendes: Frisch bereitetes Schwefeleisen entwickelt mitunter im Anfang nicht, wohl aber, wenn dasselbe einige Zeit an der Luft gelegen war. Doch wurde in einigen Fällen auch ein Schwefeleisen erhalten, welches selbst nach längerem Liegen an der Luft noch nicht mit Säuren reagierte, und es wurde sogar beobachtet, daß Bruchstücke desselben Schwefeleisens, besonders wenn sie in verschiedenen Räumen lagen, das eine nach verhältnismäßig kurzer Zeit mit Säuren schon Schwefelwasserstoff entwickelte, während das andere noch nicht reagierte.

In der Literatur konnten wir über ein derartiges Verhalten von Schwefeleisen keinerlei Angabe finden, abgesehen von einer kurzen Notiz Casamajor's,[1] der erwähnt, daß träge reagierendes Schwefeleisen bei Gegenwart von Zinkamalgam

---

[1] Chem. News, 44, 44 (1881).

mit Säuren lebhaft Schwefelwasserstoff entwickelt. In der Technik scheint man jedoch hierüber einige Erfahrungen zu besitzen, denn in der Chemiker-Zeitung ist öfters eine Annonce der Firma Lagemann in Erfurt zu finden, mit welcher diese »kalt entwickelndes Schwefeleisen« empfiehlt.

Durch Variieren der Versuchsbedingungen gelang es leicht, die Umstände festzustellen, unter denen bei der Vereinigung von Schwefel mit Eisen ein entwickelndes (aktives) oder ein wenigstens unmittelbar mit Säuren nicht reagierendes (passives oder inaktives) Schwefeleisen entsteht. Es zeigte sich nämlich, daß, wenn man ein Gemisch von Schwefel und Eisen in genau molekularem Verhältnisse, was bekanntlich infolge der unvermeidlichen Schwefelverluste bei ihrer Vereinigung einem Überschuß an Eisen entspricht, oder direkt einen solchen Überschuß anwendet, immer aktives Schwefeleisen erhalten wird. Nimmt man jedoch einen beträchtlichen Schwefelüberschuß, so entsteht ebenso sicher inaktives Schwefeleisen.

Da die Beobachtung vorlag, daß inaktives Schwefeleisen sich immer dann bildet, wenn ein Überschuß von Schwefel im Reaktionsgemisch vorhanden ist, lag die Vermutung nahe, es könne sich vielleicht um eine das Reaktionsprodukt umhüllende dünne Schwefelschichte handeln, welche mechanisch das Hinzutreten von Säure und damit natürlich auch jede Reaktion verhindere. War dem so, so mußte sich durch Entfernen dieser Schwefelschichte das passive Schwefeleisen aktivieren lassen. Doch ergab die Extraktion mit Schwefelkohlenstoff weder eine nachweisbare, aus dem inaktiven Schwefeleisen in Lösung gegangene Schwefelmenge, noch erwies sich das extrahierte Schwefeleisen aktiv.

Man konnte eventuell noch daran denken, daß der Schwefel etwa in einer in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modifikation vorhanden sei. Daß dies aber nicht der Fall ist, beweist folgende Beobachtung: Man erhält aktives Schwefeleisen selbst bei Anwendung eines Überschusses von Schwefel, wenn es gelingt, nach beendeter Reaktion den Luftzutritt auszuschließen, d. h. wenn das Reagierglas, in welchem operiert wurde, unversehrt bleibt; wenn aber die Eprouvette springt, wie es gewöhnlich geschieht, wodurch der Luft, so lange die

Reaktionsmasse noch glüht, ein wenn auch beschränkter Zutritt gestattet wird, oder wenn man das Schwefeleisen noch recht heiß aus der Eprouvette nimmt, so erweist es sich immer passiv. Da unter den angegebenen Verhältnissen eine das Schwefeleisen bedeckende Schwefelschichte verbrennen müßte, so stünde zu erwarten, daß, wenn ein derartiger Überzug die Ursache der Erscheinung wäre, gerade das Gegenteil von dem auftreten müßte, was man tatsächlich beobachten kann. Auch eine oberflächliche Oxydation des Schwefeleisens kann nicht als Ursache der beobachteten Inaktivität angesehen werden, da aktives Schwefeleisen, durch Erhitzen an der Luft oberflächlich mit einer Schichte von Oxyduloxyd bedeckt, seine Aktivität nicht verliert.

Dagegen schien eine andere Beobachtung geeignet, etwas Licht in diese Sache zu bringen. Wir konnten nämlich feststellen, daß inaktives Schwefeleisen ausnahmslos aktiviert werden konnte, wenn man es bei Gegenwart einer verdünnten Säure mit metallischem Eisen berührt. Da diese Erscheinung unbedingt auf einem elektrischen Vorgange beruht, wie aus vielfachen Analogien zu schließen ist, so konnte man von der Untersuchung des elektromotorischen Verhaltens der hier in Betracht kommenden verschiedenen Körper eine Aufklärung dieser eigentümlichen Erscheinungen erwarten.

In dieser Erwartung wurden die elektromotorischen Kräfte von Eisen, aktivem und passivem Schwefeleisen, Magnetkies, Pyrit und Markasit in geeigneten Elektrolyten gemessen und verglichen. Das Resultat dieser Messungen war ein sehr überraschendes. Es ergab sich nämlich, daß die elektromotorischen Kräfte von Eisen und aktivem Schwefeleisen um weniger als 0·01 Volt voneinander differierten, wogegen die an inaktivem Schwefeleisen gemessenen Werte einer ganz anderen Größenordnung angehörten und mit den an Pyrit, Markasit und Magnetkies beobachteten, wenn auch nicht vollständig übereinstimmten, so doch diesen Werten beträchtlich näher standen wie jenem des aktiven Schwefeleisens. Dazu ist zu bemerken, daß auch verschiedene Pyrite untereinander zwar nicht sehr große, aber doch bemerkenswerte Differenzen aufweisen, wie man es ja an Elektroden, die im Elektrolyten unlöslich sind

und daher durch die an ihrer Oberfläche zufällig okkludierten Gase wesentlich beeinflußt werden, nicht anders erwarten kann. Die hiehergehörigen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Werte in Volt gegen den Elektrolyten, gemessen gegen die Normalkalomelelektrode.

Elektrolyt	Fe	FeS aktiv	FeS inaktiv	Pyrit	Markasit	Magnetkies
H_2SO_4			+ 0·84	+ 0·99	+ 0·91	+ 0·80
H_2SO_4 + Ferrosalz	— 0·03		+ 0·90	+ 0·89	+ 0·89	+ 0·71
H_2SO_4 + Ferrosalz + H_2S	— 0·03	— 0·03				
H_2SO_4 + Ferrisalz			+ 0·98	+ 1·08	+ 0·96	+ 0·98

Die Werte von Fe und FeS aktiv in reiner Säure zu bestimmen ist unmöglich, da Metall in Lösung geht, bezw. sich auch noch H_2S bildet.

Aus diesen Werten ergibt sich also das Resultat, daß inaktives Schwefeleisen eine in Säuren unlösliche Elektrode darstellt. Das aktive Schwefeleisen müßte dagegen, wenn bei seiner Auflösung, wie man anzunehmen pflegt, tatsächlich eine doppelte Umsetzung mit der Säure zu Ferrosalz und Schwefelwasserstoff stattfindet, eine von der des reinen Eisens wesentlich verschiedene Lösungstension geben. Da nun die Werte für Eisen und aktives Schwefeleisen so gut übereinstimmen, ist die Annahme gerechtfertigt, daß die zwischen dem Schwefeleisen und der Säure erfolgende Reaktion keine einfache sei, sondern daß am aktiven Schwefeleisen primär Eisen in Lösung gehe und man daher die der Lösungstension des Eisens entsprechenden elektromotorischen Kräfte am aktiven Schwefeleisen beobachtet. Der bei der Lösung des Eisens frei werdende Wasserstoff würde dann sekundär auf das Schwefeleisen einwirken, indem er dasselbe zu Eisen und Schwefelwasserstoff reduziert.

Zur näheren Erklärung der Tatsache, daß an einer Elektrode, welche aus »aktivem« Schwefeleisen besteht, die elektromotorische Kraft des Eisens zur Beobachtung gelangt, obwohl diese Elektrode im wesentlichen aus Schwefeleisen besteht, diene folgende Betrachtung: Taucht etwa in verdünnte Schwefelsäure ein Zink- und ein Platinstab, die außerhalb der Flüssigkeit durch den Widerstand w_1 leitend verbunden sind, und sei w_2 der innere Widerstand, e die elektromotorische Kraft zwischen Zink und Platin in diesem Elektrolyten, so wird sich diese Spannungsdifferenz zwischen dem äußeren und inneren Schließungskreise im Verhältnisse der zugehörigen Widerstände verteilen, es wird also die Proportion $e_1 : e_2 = w_1 : w_2$ bestehen, wenn e_1 und e_2 den Spannungsabfall im inneren und äußeren Kreise bedeutet.

Daraus folgt, daß e_2, die sogenannte Klemmenspannung des Elementes, gegen Null konvergiert, wenn sich der äußere Widerstand dem Werte Null nähert. Befindet sich daher an einer in dem Elektrolyten löslichen Elektrode ein weniger negativer Körper, der mit dieser in unmittelbarem, also so gut wie widerstandslosem Kontakt steht, so wird man, an welcher Stelle der Elektrode man auch die elektromotorische Kraft messen möge, immer nur den Wert der löslichen Elektrode finden. Mithin ist der Schluß aus dem elektromotorischen Verhalten auf den bei der Lösung des Schwefeleisens sich abspielenden Vorgang gerechtfertigt.

Dadurch ist natürlich erst die Berechtigung der Annahme, daß an aktivem Schwefeleisen nur Eisen in Lösung geht, erwiesen. Der zweite Teil der Annahme, daß nämlich der Wasserstoff das Schwefeleisen zu Eisen und Schwefelwasserstoff reduziert, kann sehr einfach in der Weise gezeigt werden, daß man eine aus passivem Schwefeleisen bestehende Elektrode als Kathode in verdünnte Schwefelsäure taucht, wobei der naszierende Wasserstoff das Schwefeleisen sofort unter Schwefelwasserstoffentwicklung reduziert.

Ist die von uns vertretene Ansicht über den Vorgang bei der Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus Schwefeleisen und Säure richtig, dann mußte sich inaktives Schwefeleisen auch durch Berührung mit metallischem Eisen in Gegenwart

einer Säure aktivieren lassen, was ja die anfangs dieser Abhandlung erwähnten Versuche tatsächlich ergeben haben. Denn das Eisen bildet in Berührung mit dem passiven Schwefeleisen und der Säure eine Kette und es wird, wie aus der früher angeführten Tabelle über die elektromotorischen Kräfte ersichtlich ist, das Schwefeleisen zur Kathode; unter diesen Umständen wird aber das Schwefeleisen, wie schon erörtert wurde, zu Wasserstoff und Eisen reduziert.

Es sei nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß durch die Berührung des aktiven Schwefeleisens mit Eisen bei Gegenwart einer Säure gewissermaßen eine kleine Menge Eisen in das Schwefeleisen hineingebracht wird, die dann gleichsam als Katalysator wirkt. Denn bei der Berührung mit Eisen wird zunächst für das von dem berührenden Stück in Lösung gegangene Eisen Schwefeleisen zu Schwefelwasserstoff und Eisen reduziert; das so gebildete Eisen bleibt dann als Eisenüberschuß bestehen und sorgt für das Fortschreiten der Reaktion. Daher verläuft dieselbe, wenn die Berührung nur einen Moment gedauert hat, nach Aufhören der Berührung nur sehr langsam; hat aber die Berührung doch einige, wenn auch nur kurze Zeit gedauert, so geht die Auflösung des Schwefeleisens nachher stürmisch vonstatten.

Auch durch die Analyse von aktivem und inaktivem Schwefeleisen ließ sich leicht der Nachweis erbringen, daß mit Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur reagierendes Schwefeleisen beträchtliche Mengen metallischen Eisens enthält, während das passive Schwefeleisen frei davon ist.

So ergab beispielsweise das im hiesigen Institute zur Schwefelwasserstoffdarstellung verwendete käufliche Schwefeleisen folgende Werte:

0·2835 *g* Substanz gaben 0·2993 *g* Fe_2O_3
0·2953 *g* » » 0·5443 *g* $BaSO_4$

In 100 Teilen entsprechend:

	Gefunden	Berechnet für FeS
Fe	73·90	63·64
S	25·26	36·36

Hingegen lieferte Schwefeleisen, bei dessen Herstellung wir einen erheblichen Schwefelüberschuß angewendet hatten, einen bisweilen um mehrere Prozente zu niedrigen Eisengehalt, trotzdem kein freier Schwefel darin nachzuweisen war.

So gaben z. B. 0·2986 *g* eines derartigen Schwefeleisens 0·2648 *g* Fe_2O_3 und 0·1850 *g* derselben Substanz 0·5115 *g* $BaSO_4$,

in 100 Teilen entsprechend:

	Gefunden	Berechnet für FeS
Fe	61·66	63·64
S	37·89	36·36

Man muß daher die gleichzeitige Bildung höherer Schwefelungsstufen des Eisens annehmen.

Das Vorhandensein freien Eisens in aktivem Schwefeleisen bestätigt auch nachstehender Versuch:

Bringt man aktives Schwefeleisen, also solches, welches nach unseren Erfahrungen metallisches Eisen enthält, in die Lösung eines Metalles von geringerer Lösungstension, so wird das Eisen durch dieses Metall ersetzt werden, und es muß daher auf diese Weise gelingen, wenn jenes Metall mit Säure bei gewöhnlicher Temperatur keinen Wasserstoff entwickelt, aktives Schwefeleisen zu passivieren. Ein Stückchen des gewöhnlichen käuflichen, also aktiven Schwefeleisens in eine Kupfersulfatlösung gelegt, läßt schon nach kurzer Zeit auf seiner Oberfläche warzenförmige Abscheidungen von Kupfer erkennen. Dies ist natürlich ein unmittelbarer Beweis für das Vorhandensein metallischen Eisens in aktivem Schwefeleisen. Denn selbst wenn Schwefeleisen mit Kupfersulfat reagieren würde, müßte schwarzes Kupfersulfid und nicht, wie es tatsächlich der Fall ist, schön glänzend rotes Kupfer ausgeschieden werden.[1] Aus den für inaktives Schwefeleisen gefundenen und den analogen bekannten Werten der elektromoto-

[1] Bekanntlich fällt auch Troilit, der die Zusammensetzung des Einfach-Schwefeleisens besitzt und in Meteoreisen gefunden wurde, aus Kupfersalzlösungen metallisches Kupfer, was gleichfalls auf einen Gehalt an freiem Eisen zurückzuführen sein dürfte. Er löst sich daher auch leicht in verdünnten Säuren.

rischen Kraft des Kupfers geht hervor, daß die zwischen Kupfer und Schwefeleisen vorhandene Spannung unter der Zersetzungsspannung des Wassers bleibt. Es wird daher, wenn man ein solches Stück früher aktiven Schwefeleisens, in dem das freie Eisen durch Kupfer ersetzt wurde, in eine Säure bringt, zu keiner Wasserzersetzung, daher auch zu keiner Wasserstoffentwicklung kommen können und das früher aktive Schwefeleisen muß sich nunmehr passiv erweisen. Diesbezügliche Versuche standen vollkommen im Einklange mit dieser Annahme.[1] Selbstverständlich läßt sich auf diese Weise inaktiv gemachtes Schwefeleisen durch die früher angegebenen Mittel, z. B. Berührung mit Eisen bei Gegenwart von Säure, wieder aktivieren, wodurch der Beweis erbracht ist, daß die Passivität nicht eine Folge mechanischen Schutzes des Schwefeleisens durch eine Kupferhülle ist.

Inaktives Schwefeleisen fällte selbst nach stundenlangem Liegen in Kupfersulfatlösung nicht die geringste Spur Kupfer aus, was die Abwesenheit freien Eisens im passiven Schwefeleisen zur Genüge beweist.

Die nun gewonnene Erkenntnis über die Art der Reaktion von Schwefeleisen und Säuren ermöglicht eine plausible Erklärung einiger im Anfange dieser Arbeit erwähnten Erscheinungen.

Es wurde dort mitgeteilt, daß ein Reaktionsgemisch, welches sonst passives Schwefeleisen ergab, aktives Schwefeleisen lieferte, wenn die Abkühlung ohne Luftzutritt erfolgte. Solches Schwefeleisen scheidet in Kupfersulfatlösung, an etwa vorhandenen Bruchflächen, nicht die geringste Spur Kupfer aus, während an den bei der Reaktion dem Glase unmittelbar anliegenden Stellen Kupfer gefällt wird. An diesen Stellen ist offenbar durch die von dem Glase bewirkte Abkühlung eine Spur unverbundenen Eisens aus dem Reaktionsgemisch übrig geblieben; dies genügt schon, um die Schwefelwasserstoffentwicklung in Säuren einzuleiten. In ähnlicher Weise kann

---

[1] Das auf diese Weise gewonnene passive Schwefeleisen gibt natürlich — entsprechend den früheren Ausführungen — denselben Wert der elektromotorischen Kraft wie Kupfer selbst.

man ja auch bei kleineren Quantitäten Thermits nach der Reaktion kleine Mengen Aluminium an den Tiegelwandungen finden.

Zusammenfassung.

1. Auf physikalischem wie auf rein chemischem Wege wurde der Nachweis erbracht, daß reines Schwefeleisen (FeS) ein in verdünnten Säuren in der Kälte unlöslicher Körper ist, richtiger, sich mit unmeßbar kleiner Geschwindigkeit darin löst.

2. Wenn Schwefeleisen mit verdünnten Säuren schon in der Kälte Schwefelwasserstoff entwickelt, so enthält es metallisches Eisen, welches primär in Lösung geht und dabei Wasserstoff ausscheidet; dieser reduziert das Schwefeleisen zu Schwefelwasserstoff und Eisen, welches die Reaktion dann im Gange erhält, so daß eine ursprünglich vorhandene Spur freien Eisens gleichsam als Katalysator wirkt.

Wir beabsichtigen, diese Untersuchung auch auf Eisensulfid, das aus Eisensalzlösungen durch Fällung mit Schwefelammonium erhalten wird, auszudehnen und haben bereits diesbezügliche Vorversuche angestellt. Desgleichen sind wir mit der Prüfung anderer Schwefelverbindungen (Zink, Kobalt, Nikel, Mangan) beschäftigt.

Über die Kondensation von Dibenzylketon mit Aldehyden unter dem Einfluß von Salzsäure

von

phil. stud. **Richard Hertzka.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Dezember 1904.)

Im Anschluß an die Untersuchungen von Goldschmiedt und Knöpfer über die Kondensation von Dibenzylketon mit Benzaldehyd habe ich nun auf Veranlassung Prof. Goldschmiedt's die Verbindungen dargestellt und untersucht, welche entstehen, wenn man das genannte Keton mit Anisaldehyd und Piperonal bei Anwendung von gasförmiger Salzsäure als kondensierendem Mittel reagieren läßt. Hiebei konnte ich beobachten, daß zwar die Reaktion in ganz analoger Weise verläuft, wie bei der Kondensation des Ketons mit Benzaldehyd, daß aber die entstehenden chlorhältigen Ketone (*p*-Methoxychlorbenzyldibenzylketon $C_{23}H_{21}O_2Cl$ und *m*-*p*-Methylendioxychlorbenzyldibenzylketon $C_{23}H_{19}O_3Cl$) in mancherlei Beziehung ein anderes Verhalten zeigen als das Chlorbenzyldibenzylketon ($C_{22}H_{19}ClO$); insbesondere gilt dies von der Zersetzung beim Erhitzen. Während das von Goldschmiedt und Knöpfer beschriebene Keton bei 160° sich glatt in Stilben und Phenylessigsäurechlorid spaltet, sich demnach so verhält wie es von Klages und Knoevenagel[1] sowie von Klages und Tetzner[2] bei den Kondensationsprodukten des Desoxybenzoins mit Benzaldehyd und mehreren substi-

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XXVI, 447 (1893).

[2] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XXXV, 3970 (1902).

tuierten Benzaldehyden festgestellt worden ist, wird bei den von mir studierten Ketonen glatt Salzsäure abgespalten und ein ungesättigtes Keton gebildet; die Bildung von Spuren von Phenylessigsäurechlorid ist hier nur an dem charakteristischen Geruche desselben zu erkennen. Das *p*-Methoxychlorbenzyldibenzylketon und *m*-*p*-Methylendioxychlorbenzyldibenzylketon reihen sich daher in dieser Beziehung den durch Salzsäure aus Benzaldehyd mit Phenylaceton[1], Acetessigester[2] und Malonsäureester[3], aus Paraoxybenzaldehyd und Desoxybenzoin[4] gebildeten chlorhältigen Kondensationsprodukten an, die beim Erhitzen ebenfalls Salzsäure abspalten. Von Interesse ist ferner das Verhalten der neuen Kondensationsprodukte gegen Alkohole, es genügt kurzes Erwärmen mit Methyl- oder Äthylalkohol, um das Chlor zu entziehen. Dieses wird aber nicht als Salzsäure abgespalten, sondern durch — OCH_3 beziehungsweise — OC_2H_5 ersetzt. Bei keinem anderen der beschriebenen chlorhältigen Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Ketonen konnte ein ähnlicher Vorgang beobachtet werden und auch bei Chlorsubstitutionsprodukten anderer Körperklassen ist eine derartige Bildung eines Äthers nur selten konstatiert worden.

p-Methoxychlorbenzyldibenzylketon.

(1,3-Diphenyl-4-*p*-Methoxy-4-chlorbutanon-2.)

In das Gemisch von Dibenzylketon (3 *g*) und Anisaldehyd (2·5 *g*), welches vorher geschmolzen war, wurde unter Eiskühlung langsam trockenes Salzsäuregas eingeleitet, bis eine Zunahme von etwas mehr wie ein Molekül Salzsäure konstatiert werden konnte. Während des Einleitens trübt sich das Reaktionsgemisch zunächst und färbt sich dann rotbraun. Nach eintägigem Stehen über Kalk (zur Entfernung der mechanisch anhaftenden Salzsäure) erstarrt das Gemisch zu einer festen,

---

[1] Goldschmiedt und Knöpfer, Monatshefte für Chemie, *18*, 444 (1897).

[2] Claisen und Mathews, Liebig's Ann., *218*, 180 (1883).

[3] Claisen und Crismer, Liebig's Ann., *218*, 131 (1883).

[4] Klages und Tetzner, Berl. Ber., XXXV, 3970 (1902).

gelben Masse, welche, mit Alkohol verrieben, die färbende Substanz an diesen abgibt, worauf das nun ganz weiße Reaktionsprodukt abgesaugt[1] und nochmals mit kaltem Alkohol nachgewaschen wurde. Das Rohprodukt ergab den Schmelzpunkt 115°. Nach dem Umkristallisieren aus einer heiß bereiteten Lösung von Äther, der beim Erkalten einige Tropfen Alkohol zugesetzt wurden, ergaben die Kristalle (rhombische Plättchen) den Schmelzpunkt 120 bis 121°.

Die Ausbeute an reinem Produkt betrug etwa 50% der Theorie. Die Substanz ist in der Kälte in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, in der Wärme in Äther, Eisessig und Ligroin leicht löslich. Unter der Annahme[2], daß das Chlor sich an jenes Kohlenstoffatom anlagert, welches die wenigsten elektronegativen Gruppen enthält, oder am weitesten von der Carbonylgruppe entfernt ist, ergibt sich für das Kondensationsprodukt folgende Formel:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad C_6H_5—CH—CO—CH_2—C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3O—C_6H_4.CH—Cl \end{array}$$

p-Methoxychlorbenzyldibenzylketon

0·3020 *g* Substanz gaben 0·1188 *g* Chlorsilber;

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{21}O_2Cl$
Cl	9·71	9·73

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt der Körper eine dunkelrote Färbung, welche beim Verdünnen mit Wasser unter gleichzeitiger Ausscheidung weißer Flocken wieder verschwindet.

---

[1] In der Mutterlauge schieden sich nach einiger Zeit Kristalle vom Schmelzpunkt 183° aus (Anissäure).

[2] Klages und Knoevenagel, Berl. Ber. XXIV, 246 (1881) und XXVI, 448 (1883).

Verhalten des *p*-Methoxychlorbenzyldibenzylketon beim Erhitzen.

Untersuchungen an analog gebauten Ketonen ergaben, daß diese beim Erhitzen nach zwei Richtungen zerfallen können. Entweder tritt Salzsäureabspaltung ein, unter Eintritt doppelter Bindung, wie dies von Claisen und Claparède[1] an der Salzsäureverbindung des Benzylidenacetophenons, von Klages und Tetzner[2] beim *p*-Methoxychlorbenzyldesoxybenzoin, von Goldschmiedt und Knöpfer[3] am Chlorbenzylphenylaceton beobachtet worden ist, oder es findet die Aufspaltung in ein Stilbenderivat und ein Säurechlorid statt, wie beim Chlorbenzyldesoxybenzoin[4], Chlorbenzyldibenzylketon[5] und beim Dichlorbenzyldesoxybenzoin[6]. In unserem Falle müßte demnach entweder unter Abspaltung von Salzsäure ein ungesättigtes Keton oder Methoxystilben (Schmelzpunkt 136°) und Phenylessigsäurechlorid entstehen.

3 *g* Substanz wurden in einem Retörtchen bei einem Druck von 12 *mm* im Metallbad auf 140° bis 160° erhitzt. Nachdem die Zersetzung vollendet war, was daran erkannt wurde, daß die beim Erhitzen eingetretene Gasentwicklung (Salzsäure) aufgehört hatte, wurde unterbrochen. Es hinterblieb eine braune, durchsichtige, zähe, flüssige Masse, welche erkalten gelassen wurde. Nach einiger Zeit erstarrte sie, mit Äther versetzt und gerieben, zu einem gelben Kristallbrei. Dieser wurde vollständig in Äther gelöst und mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. Der ätherische Auszug wurde abdunsten gelassen und es hinterblieben am Boden der Schale weiße Kristalle und am Rande eine braune Schmiere. Die Kristalle waren chlorfrei (Kupferperle), während die Schmiere noch Chlorreaktion zeigte. Einer nochmaligen Destillation unterzogen, lieferte sie eine neue Menge des kristallisierten Körpers. Dieser schießt aus Alkohol

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., XIV, 2463 (1881).

[2] Ber. der Deutschen chem. Ges., XXXV, 3971 (1902).

[3] Monatshefte für Chemie, *18*, 44 (1897).

[4] Klages und Knoevenagel, Berl. Ber. XXVI, 447 (1893).

[5] Goldschmiedt und Knöpfer, Monatshefte für Chemie, *19*, 421 (1898).

[3] Klages und Tetzner, Berl. Ber. XXXV, 3970 (1902).

in schönen, weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 98° an. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt ungefähr 30% der Theorie. Es ist in der Kälte leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, in der Wärme in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Ligroin löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt der Körper eine grüne Färbung.

Die Sodalösung wurde mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und einige Stunden stehen gelassen. Es entstand nur eine minimale Trübung, wahrscheinlich von Spuren von Phenylessigsäure. Da nach Beendigung des Erhitzens in der Retorte wohl der charakteristische Geruch von Phenylessigsäurechlorid wahrnehmbar war, ohne daß Methoxystilben nachweisbar gewesen wäre, so kann man behaupten, daß hauptsächlich nur Salzsäure abgespalten wurde, während die Reaktion im andern Sinne nur in sehr untergeordnetem Maße stattfindet [1]. Dies wurde auch durch die Analyse des entstandenen Körpers bestätigt, die für die neue Verbindung zur Formel $C_{23}H_{20}O_2$ führte, welche daher als *p*-Methoxybenzaldibenzylketon (1, 3-Diphenyl-4-*p*-methoxybuten-3-on) zu bezeichnen ist:

$$\begin{array}{l} \qquad\quad C_6H_5-C-CO-CH_2-C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad \| \\ CH_3O-C_6H_4-CH \end{array}$$

I. 0·2032 *g* Substanz gaben 0·6284 *g* Kohlendioxyd und 0·1112 *g* Wasser;

II. 0·2300 *g* Substanz lieferten bei der Methoxylbestimmung 0·1586 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{20}O_2$
	I.	II.	
C..........	83·85	—	84·17
H	6·05	—	6·09
OCH_3......	—	9·09	9·47

[1] Auch Klages und Tetzner (Berl. Ber. XXXV, 3971 [1892]) konnten beim Erhitzen von *p*-Methoxychlorbenzyldesoxybenzoin, Benzoylchlorid als Nebenprodukt nachweisen, während der Hauptsache nach Salzsäure abgespalten wurde.

Die Darstellung eines kristallisierten Dibromids dieses ungesättigten Ketons gelang nicht. Das Keton wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und im Sonnenlicht die berechnete Menge Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst, zufließen gelassen. Die Flüssigkeit wurde entfärbt, doch hinterblieb beim Abdunsten der Lösung eine Schmiere, welche nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

Das Chlor im *p*-Methoxychlorbenzyldibenzylketon kann mit alkoholischer Kalilauge schon in der Kälte abgespalten werden, wie aus nachstehendem Versuche hervorgeht. Eine abgewogene Menge chlorhältigen Ketons wurde in der Kälte in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge 24 Stunden stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt. Nach einiger Zeit hatte sich die milchig getrübte Flüssigkeit geklärt, der abgesetzte Niederschlag wurde durch Filtration entfernt. Schon der Umstand, daß das klare Filtrat neutral reagierte, beweist, daß die Abspaltung von Chlor quantitativ erfolgt ist, was bei der Titration mit $^1/_{100}$ normaler Silbernitratlösung seine Bestätigung fand. Die Substanz verhält sich daher in dieser Beziehung genau so, wie es von Goldschmiedt und Spitzauer[1] für das Chlorbenzyldibenzylketon nachgewiesen worden ist.

0·0453 *g* Substanz gaben 0·0041 *g* Chlor.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{21}O_2Cl$
Cl	9·09	9·7%

Verhalten des *p*-Methoxychlorbenzyldibenzylketons gegen Methyl- und Äthylalkohol.

Bei dem Versuche, das *p*-Methoxychlorbenzyldibenzylketon aus Alkohol umzukristallisieren, zeigte es sich, daß das Verhalten dieses Körpers von dem andrer analogen chlor-

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 727 (1903).

hältigen Ketone[1] wesentlich abweiche. Während es in der Regel[2] möglich ist, solche Ketone aus Methyl- oder Äthylalkohol unverändert umzukristallisieren, scheidet sich in meinem Falle schon nach ganz kurzem, nicht länger als zur Lösung erforderlichem Kochen mit den genannten Alkoholen, ein vom urspünglichen Keton verschiedener Körper aus, und zwar je nach dem angewendeten Alkohol ein andrer. In beiden Fällen war die entstehende Verbindung chlorfrei und in beiden verschieden von dem bereits beschriebenen ungesättigten Keton. Es konnten nun für die Erklärung des Vorganges folgende Erwägungen in Betracht kommen:

1. Es konnte Abspaltung von Salzsäure eingetreten sein, wie es von Klages und Tetzner in den oben zitierten Fällen beobachtet worden ist; dem widerspricht jedoch unter Berücksichtigung des Umstandes, daß für das ungesättigte Keton zwei isomere Formen möglich sind, daß keiner der beiden erhaltenen Körper mit dem durch Destillation gewonnenen ungesättigten Keton identisch ist.

2. Es konnte Abspaltung von Salzsäure und gleichzeitig Methyl- beziehungsweise Äthylalkohol als Kristallalkohol addiert worden sein. Auch diese Annahme kann nicht zutreffend sein, weil der durch Äthylalkohol erhaltene Körper beim Kochen mit Methylalkohol und umgekehrt, wie durch besondere Versuche festgestellt worden ist, keine Veränderung erleidet. Auch können beide Körper über konzentrierter Schwefelsäure längere Zeit stehen und sogar auf 100 bis 110° erhitzt werden, ohne daß ein Gewichtsverlust eintritt, was bei Kristallalkohol wohl zu erwarten wäre.

3. Es wird Chlor gegen Methoxyl, beziehungsweise Äthoxyl ausgetauscht unter Bildung eines ätherartigen Körpers. Wie aus nachstehendem hervorgeht, entspricht die letzte Annahme den tatsächlichen Verhältnissen.

---

[1] Goldschmiedt und Knöpfer, Monatshefte für Chemie, *18*, 443 (1897) und *19*, 421 (1898).

[2] *p*-Methoxychlorbenzyldesoxybenzoin und *p*-Methylchlorbenzyldesoxybenzoin spalten nach Klages und Tetzner (Berl. Ber. XXXV, 3966 [1902]) beim Kochen mit Alkohol Salzsäure ab, ohne daß Oxyalkyl in das Molekül eintritt.



(1-3-Diphenyl-4-*p*-Methoxy-4-Methoxy-butanon-2.)

Wird *p*-Methoxychlorbenzyldibenzylketon mit Methylalkohol bis zur erfolgten Lösung gekocht, so scheiden sich beim Erkalten kleine, rhombische, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 118 bis 120° aus, der sich bei weiterem Umkristallisieren aus Holzgeist nicht ändert, aber auch bei mehrstündigem Kochen in Äthylalkohol keine Veränderung ergibt. Die Substanz gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine rot gefärbte Lösung und ist in der Kälte in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, in der Wärme in Eisessig, Alkohol und Ligroin leicht löslich.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0·1703 *g* Substanz lieferten 0·4963 *g* Kohlensäure und 0·1045 *g* Wasser.

II. 0·2560 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung 0·3317 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{24}H_{24}O_3$
	I.	II.	
C	79·45	—	80·00
H	6·80	—	6·67
OCH_3	—	17·10[1]	17·23

1-3-Diphenyl-4-*p*-Methoxy-4-Äthoxy-butanon-2.

Nach kurzem Kochen des *p*-Methoxychlorbenzyldibenzylketons mit Äthylalkohol fielen beim Erkalten schöne Kristalle in der Form rhombischer Plättchen aus, welche den konstanten Schmelzpunkt 92° hatten. Der Körper konnte nach mehrstündigem Kochen mit Methylalkohol unverändert wieder gewonnen werden. Er ist in der Kälte in Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, in der Wärme in Alkohol, Eisessig und Ligroin leicht löslich.

---

[1] Bei der Methoxylbestimmung ist wegen der raschen Entwicklung des Jodmethyls ein Aufsatz anzuwenden, wie er bei der Methylimidbestimmung gebräuchlich ist, überdies wurde wegen Verharzung der Substanz Essigsäureanhydrid zugesetzt.

I. 0·1785 *g* Substanz gaben 0·5235 *g* Kohlensäure und 0·1128 *g* Wasser;

II. 0·3440 *g* Substanz gaben bei der Alkoxylbestimmung 0·4245 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{25}H_{26}O_3$
	I.	II.	
C	79·99	—	80·23
H	7·01	—	6·99
OCH_3 / OC_2H_5	—	19·97	20·33

Auf Grund der Analysenresultate sowie der oben dargelegten Erwägungen muß daher beiden Ketonen folgende Struktur gegeben werden:

Bei 120° schmelzendes Keton:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad C_6H_5-CH-CO-CH_2-C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ H_3CO-C_6H_4-CH-OCH_3 \end{array}$$

Bei 92° schmelzendes Keton:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad C_6H_5-CH-CO-CH_2-C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ H_3CO-C_6H_4-CH-OC_2H_5. \end{array}$$

Es findet also eine Substitution von Chlor durch den Alkoholrest unter Bildung von Salzsäure und eines ätherartigen Körpers statt. Ich fand in der Literatur nur wenige Fälle, welche dem hier geschilderten Vorgange entsprechen:

Beim Erhitzen von *p*-Nitrobenzylchlorid mit einem großen Überschuß von Äthylalkohol im Rohre auf die Temperatur des kochenden Salzbades (110°) erhält man den Äthyläther des *p*-Nitrobenzylalkohols. Ebenso verhält sich die Orthoverbindung.[1] Triphenylchlor- und Brommethan geben beim

[1] Erera, Gaz. chem. 18232 (1881).

Kochen mit Äthylalkohol Triphenylcarbinoläthyläther unter Abspaltung des bezüglichen Halogenwasserstoffes.[1] Widmann[2] teilt mit, daß er einen schön kristallisierten Körper bei der Bromierung von Acettoluid erhalten habe, der unzweifelhaft nach der Formel $C_6H_2Br_2(NH_2)CH_2Br$ zusammengesetzt gewesen sei und beim Erwärmen mit Alkohol Dibromamidobenzyläthyläther geliefert habe. Wenn auch, wie der Autor nachträglich fand, das angewandte *o*-Toluidin stets mit *p*-Toluidin verunreinigt gewesen ist, somit hier reine Körper nicht vorgelegen haben, so dürfte doch dieser Fall als Beispiel für den in Rede stehenden Austausch von Halogen gegen Alkoxyl gelten. Beim Umkristallisieren von Halogenpinakonan mit Methyl-, bezw. Äthylalkohol erhielt Beckmann[3] die entsprechenden Methoxy- und Äthoxyverbindungen. Bromdibenzylanthracen gibt in kochender Benzollösung beim Zutropfen von einigen Tropfen Methyl- oder Äthylalkohol nach Beobachtungen von Lippmann und seinen Schülern Pollack und Fritsch[4] unter Bildung von Bromwasserstoffsäure die entsprechenden Alkoxyldibenzylanthracene. Trotzdem sowohl Chlorbenzyldibenzylketon als auch Chlorbenzylphenylaceton von Goldschmiedt und Knöpfer aus Alkohol umkristallisiert worden sind, ohne daß eine Veränderung bemerkt worden wäre, habe ich doch Kontrollversuche über die Einwirkung von Alkoholen auf die obgenannten Körper angestellt und gefunden, daß eine Abspaltung von Chlor beim Kochen der chlorhältigen Ketone mit Alkohol nicht nachweisbar war:

Chlorbenzylphenylaceton wurde mit Äthyl und mit Methylalkohol ungefähr zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es fiel beim Erkalten der Lösung unverändert aus und in der Mutterlauge konnte nach dem Abscheiden der organischen Substanz durch Verdünnen mit Wasser kein Chlor nachgewiesen werden. Bei längerem Kochen mit Amylalkohol

---

[1] Hemilian, Berichte, VII, 1208 (1874).

[2] J. pr. A., 38, 285 (1881).

[3] Ann. 292, 8 (1896).

[4] Lippmann u. Pollack, Monatshefte, *23*, 678 (1902); Lippmann u. Fritsch, Monatshefte, *25*, 802 (1904).

hinterblieben allerdings beim Abdunsten große Kristalle, welche nach einmaligem Umkristallisieren chlorfrei waren und den Schmelzpunkt 53—54° des durch Salzsäureabspaltung entstehenden ungesättigten Ketons hatten, das wohl nur infolge der höheren Siedetemperatur des Amylalkohols entsteht. Auch das Chlorbenzyldibenzylketon zeigte bei zweistündigem Kochen mit Methyl- bezw. Äthylalkohol keine Chlorabspaltung. Bei einer methylalkoholischen Lösung konnte sogar nach zweistündigem Erhitzen im Einschlußrohr auf 115° keine Zersetzung erzielt werden, das chlorhältige Keton konnte unverändert und wieder isoliert werden.

Ein Versuch, das aus dem Chlormethoxybenzyldibenzylketon durch Äthylalkohol erhaltene, bei 92° schmelzende Keton zu oximieren, blieb erfolglos. 1 *g* Substanz wurde in Äthylalkohol gelöst, 0·6 *g* salzsaures Hydroxylamin zugesetzt und fünf Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit wurde mit einer neuen Menge Hydroxylaminchlorhydrat weiter gekocht. Beim Eingießen in Wasser entstand eine milchige Trübung. Die Suspension wurde mit Äther ausgeschüttelt und im Vakuum stehen gelassen. Es hinterblieb ein gelbes Öl, welches nach mehrtägigem Stehen beim Versetzen mit Alkohol Kristalle abschied, welche den Schmelzpunkt 92° der Ausgangssubstanz zeigten. Der Rest verblieb ölförmig.

m-p-Methylendioxychlorbenzyldibenzylketon.

(1-3-Diphenyl-4-*p*-Methylendioxy-4-chlor-butanon-2.)

In ganz ähnlicher Weise wie das Kondensationsprodukt mit Anisaldehyd kann ein solches aus Dibenzylketon und Piperonal dargestellt werden. In das flüssige Gemisch von Dibenzylketon und etwas mehr als der molekularen Menge Piperonal wurde unter Eiskühlung so lange trockene Salzsäure eingeleitet, bis etwas mehr wie ein Molekül Salzsäure aufgenommen war. Die dickflüssige und braune Reaktionsmasse erstarrte nach längerem Stehen (über Kalk im Exsiccator) zu einer weißen, kristallinischen Masse; diese wurde mit kaltem

Alkohol gewaschen und aus Äther umkristallisiert. Der Körper schmilzt bei 106° unter Zersetzung, er ist in Chloroform in der Kälte, in Äther, Eisessig, Ligroin und Schwefelkohlenstoff beim Erwärmen leicht löslich. Die Rohausbeute war quantitativ, von reinem Kondensationsprodukt 75 % der Theorie. Beim Versetzen mit konzentrierter Schwefelsäure tritt eine dunkelbraune Färbung ein, die beim Verdünnen mit Wasser tief violett wird.

0·1640 *g* Substanz ergaben 0·0591 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{19}O_3Cl$
Cl................	8·89	9·35

Dem Körper *m-p*-Methylendioxychlorbenzyldibenzylketon kommt folgende Strukturformel zu:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C_6H_5-CH-CO-CH_2-C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2=O_2=C_6H_3-CH.Cl. \end{array}$$

Verhalten beim Erhitzen.

2—3 *g* Rohprodukt wurden in einem Retörtchen unter einem Drucke von 12 *mm* erhitzt. Die Zersetzung begann bei 130° und es wurde die Temperatur des Metallbades bei 150° so lange gehalten, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte. Auch hier war beim Öffnen des Gefäßes der Geruch nach Phenylessigsäurechlorid wahrnehmbar. Der Retortenrückstand bestand aus einer zähen, braunen Masse, welche nach einiger Zeit harzig erstarrte. In Äther wurde sie kristallinisch. Aus Alkohol umkristallisiert, ergab sie gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkte 120°, die in der Kälte in Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, in der Wärme in Eisessig, Alkohol und Ligroin leicht löslich sind. Sie zeigen mit konzentrierter Schwefelsäure eine braunrote Färbung.

Dem neuen Körper kommt die Bezeichnung *m-p*-Methylendioxybenzaldibenzylketon (1-3-Diphenyl-4-*p*-Methylendioxyphenylbutenon-2) und folgende Strukturformel zu:

$$\begin{array}{rl} & C_6H_5—C—CO—CH_2—C_6H_5 \\ & \quad\quad \| \\ CH_2:O_2=C_6H_3—CH & \end{array}$$

0·1753 *g* Substanz gaben 0·5169 *g* Kohlensäure und 0·0828 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet $C_{23}H_{18}O_3$
C................	80·40	80·70
H	5·24	5·26

Ein kristallisiertes Bromadditionsprodukt darzustellen, gelang nicht.

Verhalten des *m-p*-Methylendioxychlorbenzyldibenzylketon gegen Alkohole.

Auch beim *m-p*-Methylendioxychlorbenzyldibenzylketon entstanden beim Kochen mit Methyl-, bezw. Äthylalkohol zwei verschiedene chlorfreie Körper, und zwar mit Methylalkohol schöne Nadeln vom Schmelzpunkte 97° und mit Äthylalkohol Kristalldrusen vom Schmelzpunkte 87°. Beide Körper sind in der Kälte in Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, in der Wärme in Alkohol, Eisessig und Ligroin leicht löslich. Man konnte beide Körper auf 100—110° erhitzen, ohne daß sie sich veränderten. Auch hier konnten beide Verbindungen aus dem entsprechenden anderen Alkohol ohne Veränderung umkristallisiert werden.

Keton vom Schmelzpunkte 97°:

I. 0·1978 *g* Substanz gaben 0·5592 *g* Kohlendioxyd und 0·0984 *g* Wasser;

II. 0·3220 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung 0·2055 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II	Berechnet für $C_{24}H_{22}O_4$
C............	77·11	—	77·00
H...........	5·55	—	5·90
OCH_3........	—	8·30	8·30

Keton vom Schmelzpunkte 87°:

I. 0·1821 *g* Substanz gaben 0·5176 *g* Kohlensäure und 0·0993 *g* Wasser;

II. 0·1338 *g* Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·1812 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{25}H_{24}O_4$
C.............	77·50	—	77·26
H............	6·06	—	6·19
OC_2H_5........	—	11·06	11·60

Man muß also den beiden Körpern folgende Formeln geben:

Keton vom Schmelzpunkte 97° (*m*-*p*-Methylendioxymethoxybenzyldibenzylketon):

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C_6H_5CH\ CO\ CH_2C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad\ \ | \\ CH_2{=}O_2{=}C_6H_3\ CH{-}OCH_3 \end{array}$$

Keton vom Schmelzpunkte 87° (*m*-*p*-Methylendioxyäthoxybenzyldibenzylketon):

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C_6H_5.CH.CO\ CH_2C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\ \ | \\ CH_2{=}O_2{=}C_6H_3.CH{-}O\ C_2H_5 \end{array}$$

Die Untersuchung der beschriebenen Verbindungen soll, da ich an der Fortsetzung der Arbeit verhindert bin, von

anderer Seite im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden, namentlich in der Richtung der Darstellung der möglichen stereo-isomeren ungesättigten Ketone.

Im Anschluß an vorstehendes seien die Kondensationsprodukte des Dibenzylketons mit Zimmtaldehyd und mit Normalbutyraldehyd kurz beschrieben, deren Darstellung mir zwar gelungen ist, die aber stets in so schlechter Ausbeute erhalten worden sind, daß eine eingehende Untersuchung bisher unterbleiben mußte.

Cl-Cinnamenyldibenzylketon.

Die Darstellung geschah genau nach dem für die anderen analogen Kondensationen angegebenen Verfahren. Aus der dickflüssigen, grünlich-gelben Reaktionsmasse schieden sich beim Versetzen mit Alkohol sofort Kristalle aus; da dieselben in Alkohol sehr leicht löslich sind, ist derselbe in nicht zu großen Mengen anzuwenden. Ich erhielt aus 5 *g* des angewendeten Gemisches 0·5 *g* reines Produkt vom Schmelzpunkte 107°.

0·2004 *g* Substanz ergaben 0·0835 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{21}OCl$
Cl............	10·30	9·83

Dem neuen Körper kommt folgende Formel zu:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5\ CH\ CO\ CH_2\ C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5-CH{=}CH-CH\ Cl \end{array}$$

n-Chlorbutyldibenzylketon.

Durch Kondensation von Dibenzylketon mit *n*-Butyraldehyd in der früher angegebenen Weise erhielt ich aus der entstandenen Schmiere durch Äther schöne, weiße Kristalle vom Schmelzpunkte 76°, aber in so geringer Ausbeute, daß eine Analyse unmöglich war.

Versuche, Dibenzylketon mit Tolylaldehyd und Salicylaldehyd unter dem Einfluß von Salzsäure zu kondensieren, blieben erfolglos, da sie zu Schmieren führten, aus denen keine kristallisierten Körper gewonnen werden konnten.

Am Schlusse meiner Arbeit fühle ich mich verpflichtet, Herrn Prof. Goldschmiedt für die werktätige Unterstützung, die er mir dabei angedeihen ließ, meinen herzlichsten Dank abzustatten.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abteilungen,** welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere, sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIII. BAND. X. HEFT.

JAHRGANG 1904. — DEZEMBER.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 4 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1904.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 10. Heftes, Dezember 1904 des CXIII. Bandes, Abteilung IIb der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Seite

Preis des ganzen Heftes: 1 K 80 h = 1 Mk. 80 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXIII. BAND. X. HEFT.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

80

Über die Hydrolyse der Eiweißstoffe.

II. Abhandlung:

Die Gelatine.

Von

Zd. H. Skraup,

w. M. k. Akad.

Mit Unterstützung des Treitl-Fonds ausgeführt.

Aus dem chemischen Institute der Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Dezember 1904.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgeteilt,[1] daß bei der Hydrolyse des Caseïns mit konzentrierter Salzsäure verschiedene Amidosäuren entstehen, welche bisher nicht beobachtet worden sind. So zwei Diaminodicarbonsäuren: die Diaminoglutarsäure $C_5H_{12}O_4N_2$ und die Diaminoadipinsäure $C_6H_{14}O_4N_2$, dann mehrere Oxyaminosäuren: die Oxyaminobernsteinsäure $C_4H_7O_5N$, eine Säure $C_8H_{16}N_2O_6$, welche die empirische Zusammensetzung der Dioxydiaminokorksäure hat, eine dreibasische Oxydiaminsäure, die Caseansäure $C_9H_{16}O_7N_2$ und die zweibasische Oxydiaminsäure, die Caseïnsäure $C_{12}H_{16}N_2O_5$, welch letztere in zwei Formen, einer aktiven und einer inaktiven, vermutlich der racemischen, auftritt.[2]

Wie ich in jener Mitteilung schon bemerkt habe, sind infolge dieser Resultate auch andere Eiweißstoffe in ähnlicher Art in Untersuchung gezogen worden und soll in dieser Ab-

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 25, p. 633 (1904).

[2] Nach Beobachtungen, die während der Korrektur gemacht worden sind, bedürfen die Angaben über die Caseïnsäure und die Dioxydiaminokorksäure noch weiterer Untersuchung. Darüber wird später berichtet werden.

handlung mitgeteilt werden, zu welchen Ergebnissen die Untersuchung der Gelatine geführt hat.

Bei den Spaltungsstücken des Caseïns und der Gelatine, wie sie durch Hydrolyse entstehen, wurden bisher schon verschiedene Unterschiede konstatiert. Die wichtigsten sind, daß ersteres Glycocoll nur in Spuren liefert, die vielleicht von einer Verunreinigung herrühren, während letztere Glycocoll, wie ja längst bekannt, in sehr erheblichen Mengen gibt; weiter gibt Caseïn beträchtliche Mengen von Tyrosin, Gelatine aber, wie es scheint, nichts von demselben.

Zu diesen Unterschieden kommen, wie ich gefunden, nun noch folgende. Die Casean- und Caseïnsäure, die aus Caseïn in recht erheblichen Mengen isoliert werden konnten, sind bei der Gelatine nicht nachweisbar, ebensowenig die Diaminooxykorksäure und Oxyaminobernsteinsäure.

Die Diaminoglutarsäure ist in der Gelatine dagegen wieder enthalten, und zwar in viel größerer Menge als im Caseïn.

Ob das gleichzeitige Vorwalten (Gelatine), beziehlich Zurücktreten (Caseïn) von Glycocoll und Diaminoglutarsäure bloß zufällig ist oder auch bei anderen Eiweißstoffen zu beobachten ist, wird sich durch weitere Untersuchungen wohl herausstellen.

Aus der Gelatine ließ sich andrerseits eine Säure $C_{12}H_{25}N_5O_{10}$ isolieren, welche Leimsäure heißen soll, die aus dem Caseïn nicht erhalten worden ist, welche aber den gleichen Kohlenstoffgehalt hat wie die aus dem Caseïn entstehende Caseïnsäure $C_{12}H_{24}N_2O_5$ und die von E. Fischer und E. Abderhalden[1] aus dem Caseïn isolierte Säure $C_{12}H_{26}N_2O_5$.

Bei dem negativen Befunde betreffend das Auftreten der Casean-, Caseïnsäure, Diaminooxykorksäure und Oxyaminobernsteinsäure bei der Gelatine, kommt allerdings mit in Betracht, daß sowohl die Hydrolyse selbst als auch die Trennung der Hydrolysierungsprodukte in anderer Art vorgenommen wurde als beim Caseïn.

Die Gelatine ist auch in kleinerer Menge (0·5 *kg*) hydrolysiert worden als das Caseïn (2 *kg*), so daß möglicherweise

---

[1] Zeitschr. für physiol. Chemie, *42*, 540, 1904.

schon deshalb die auch aus dem Caseïn nur in sehr kleiner Menge isolierte Oxyaminobernsteinsäure bei der Gelatine übersehen worden ist.

Der verschiedene Gang der Operationen könnte andrerseits auch den Nachweis der Leimsäure aus der Gelatine erklären.

Ich halte es aus verschiedenen Gründen aber für wahrscheinlich, daß das abweichende Verhalten der Gelatine in konstitutionellen Verschiedenheiten und nicht in der abweichenden Methode der Verarbeitung gelegen ist. Die Hydrolysierung der Gelatine nach ganz demselben Verfahren wie beim Caseïn ist übrigens im Gange.[1]

Die Hydrolyse der Gelatine wurde diesesmal statt wie beim Caseïn mit konzentrierter und heißer Salzsäure, mit verdünnter Salzsäure und bei mäßiger Temperatur (39°), aber dafür durch längere Zeit (12 Tage) durchgeführt, also genau unter den Bedingungen, unter welchen Siegfrid[2] die Gelatine hydrolysierte und welche ihm das Glutokyrin lieferten.

Dieses geschah aus folgendem Grunde. Die in Wasser relativ leichter löslichen und kristallisierenden Phosphorwolframate aus dem Caseïn, in welchen, wie sich später zeigte, die Diaminoglutar- und Diaminoadipinsäure enthalten sind, zeigten zum Teile die größte Ähnlichkeit mit der Beschreibung, welche Siegfrid von dem kristallisierten Phosphorwolframat gibt, welches er aus dem Glutokyrin erhalten hat und es lag seinerzeit nahe, die Siegfrid'sche Verbindung zum Vergleiche heranzuziehen.

Es war ja immerhin möglich, daß nach einer weitergehenden Fraktionierung dieses kristallisierten Phosphorwolframates aus Gelatine schließlich auch die in ihm enthaltenen organischen Verbindungen in kristallisierter Form zu erhalten sind, so wie es beim Caseïn geglückt ist und war dabei auch nicht ganz ausgeschlossen, daß das Siegfrid'sche Phosphor-

[1] Während der Korrektur hat sich diese Vermutung bestätigt.

[2] Sitzungsber. d. kgl. sächs. Ges. d. Wissensch. zu Leipzig, Sitzung vom 2. März 1903.



wolframat, das, wie erwähnt, dem aus Caseïn enthaltenen so auffallend ähnlich ist, unter anderen die beiden oben genannten Diaminosäuren liefern könne.

Aus diesen Gründen erfolgte die Hydrolyse unter genau denselben Verhältnissen, wie sie Siegfrid eingehalten hat. Sie wurde auch so, wie es Siegfrid getan, polarimetrisch verfolgt und wurde auch ungefähr in der von ihm angegebenen Zeit ein Stillstand in der Änderung des Drehungsvermögens konstatiert. Nebenher wurden aber auch Proben auf das Verhalten gegen Phosphorwolframsäure gemacht und dabei gefunden, daß die anfangs relativ schwachen und in der Hitze fast unlöslichen Niederschläge mit der Zeit immer reichlicher wurden, daß allmählich beim Erkalten sich über den ersten amorphen Abscheidungen Kristallisationen zeigten und die beim Erkalten der Probe sich abscheidenden kristallinischen Flocken immer mehr zunahmen, bis, ziemlich zusammenfallend mit dem optischen Stillstand, eine weitere Zunahme dieser Kristallisationen nicht mehr eintritt, welche ihrer Kristallform nach das Phosphorwolframat des sogenannten Kyrins sein müssen.

Bei diesen Versuchen wurde aber auch noch eine andere Beobachtung gemacht, welche die Verarbeitung der hydrolysierten Flüssigkeit wesentlich erleichterte. Nämlich die, daß bei allmählichem Zusatz von Phosphorwolframsäure in der Hitze, zunächst äußerst schwerlösliche, nahezu amorphe Fällung eintritt und daß erst bei neuerlichem Zusatz die Abscheidung der deutlich kristallisierten Doppelverbindungen erfolgt. Ist diese durch genügenden Zusatz von Phosphorwolframsäure beendet und dampft man das Filtrat sukzessive ein, so erhält man eine Reihe von Kristallisationen, die sich in Form und Löslichkeit von den »Kyrinkristallisationen« wesentlich unterscheiden.

Endlich gibt die Mutterlauge ganz so wie beim Caseïn auch nach sehr starkem Eindampfen und weiterem Zusatz von Phosphorwolframsäure keine Abscheidung mehr. Diese letzte Mutterlauge wurde in ganz derselben Weise weiter verarbeitet, wie es beim Caseïn geschah und nach Abscheidung der bekannten Amidosäuren, wie Glutaminsäure in Form der Salzsäureverbindung, wurden durch Kochen mit Kupfercarbonat und Kupferoxyd Kupfersalze dargestellt und diese gleichfalls

ganz so wie beim Caseïn durch fraktionelles Fällen mit verdünntem und schließlich mit reinem Alkohol und ganz zuletzt mit Äther in Fraktionen zerlegt.

Die erste amorphe Fällung durch Phosphorwolframsäure, einer umständlichen Fraktionierung unterworfen, gab schließlich eine relativ geringe Menge kristallisierter Phosphorwolframate, aus denen zwei kristallisierte organische Verbindungen abgeschieden werden konnten. Nur die eine reichte zur Untersuchung hin und erwies sich als eine Säure der Formel $C_{18}H_{35}N_5O_{10}$, die, wie schon früher erwähnt, Leimsäure heißen soll.

Das beim fraktionierten Fällen als zweiter Niederschlag erhaltene kristallisierte Phosphorwolframat, rohe »Kyrinfraktion«, ließ sich beim Umkristallisieren aus heißem Wasser in drei Anteile zerlegen. Der eine Anteil, der in Wasser praktisch unlöslich ist, tritt nur in untergeordneter Menge auf; der zweite, überwiegende, in Wasser schwierig lösliche, ist zweifellos jener, welcher das Siegfrid'sche Kyrin enthält. Er kristallisiert in feinen Nädelchen, die meist konzentrisch gruppiert sind. Er wurde vorläufig nicht genauer untersucht. Es wurde nur soviel konstatiert, daß das Glutokyrin in möglichst reinem Zustande keine Biuretreaktion zeigt; in der Zusammensetzung wurden Abweichungen von den Zahlen gefunden, welche Siegfrid angegeben hat.

Der leichtest lösliche dritte Anteil besteht aus sehr gut ausgebildeten Säulen. Er dürfte eine einheitliche Verbindung sein, denn er gibt, mit Ammoniak und Ätzbaryt wie üblich zerlegt, beim Eindampfen fast bis zum letzten Tropfen Kristalle von Diaminoglutarsäure.

Ob auch hier, bei der Gelatine, der Diaminoglutarsäure Diaminoadipinsäure beigemischt ist, war mit Sicherheit nicht zu entscheiden. Ein Vergleich mit der Diaminoglutarsäure aus Caseïn zeigte, daß diese überwiegend Fraktionen vom ungefähren Schmelzpunkte 243° und untergeordnet solche vom Schmelzpunkte 238° liefert, die aus Gelatine aber gerade verkehrt sich verhält. Ob die Diaminoglutarsäure wirklich in zwei isomeren Verbindungen vorliegt, das zu entscheiden, reichte das Material nicht aus.

Sehr bemerkenswert ist, daß die Diaminoglutarsäure aus Gelatine in viel größerer Menge entsteht wie aus Caseïn.

In großer Menge treten Phosphorwolframate auf, welche beim Eindampfen der Mutterlauge der zweiten Fällung, der rohen »Kyrinfraktion«, auskristallisieren. Sie sind äußerlich dem Phosphorwolframat der Diaminoglutarsäure sehr ähnlich, geben aber bei der Zerlegung ein molekulares Gemenge von Glycocoll und Diaminoglutarsäure. Dieses ist durch fraktionierte Kristallisation bisher nicht zu zerlegen gewesen, es gelang dieses aber ganz leicht durch die Kupfersalze, von welchen das der Diaminoglutarsäure in Wasser viel leichter löslich ist als das des Glycocolls.

Experimenteller Teil.

500 *g* reinste Gelatine (Goldmarke) wurden in 5 *l* Salzsäure von 12·5% gelöst und im Thermostaten auf 39° gehalten. Der Fortgang der Hydrolyse wurde durch Beobachtung des Drehungsvermögens und des Verhaltens gegen Phosphorwolframsäurelösung von 50% gemessen. Im 10 *cm*-Rohr war die Drehung anfänglich —6·10°, sie war am fünften Tag auf —3·98 gesunken, am achten Tag auf —3·40 und änderte sich dann nicht mehr merklich. Fast ganz dieselbe Zeit hat Siegfrid bei seiner Hydrolyse gebraucht. Da die Lösung sehr bald durch Flocken getrübt und deutlich gelb gefärbt war, wurde die Probe jedesmal mit Tierkohle aufgekocht, wodurch bis auf einen schwachen Stich ins Gelbe, Entfärbung eintrat.

Nebenher wurden täglich je 5 cm^3 der Lösung kochend mit 10 cm^3 einer 50prozentigen Phosphorwolframsäurelösung vermischt.

In den ersten Tagen fielen in der Hitze halbweiche Harze aus, die in der Kälte erstarrten; die über den Klumpen stehende Flüssigkeit schied beim Stehen aber so gut wie nichts aus.

Späterhin wurden die in der Hitze ausfallenden Teile immer mehr kristallinisch und beim Erkalten fielen aus mikroskopischen Härchen bestehende kristallinische Flocken aus, und um so reichlicher, je länger die Hydrolyse gedauert hatte.

Deren Menge nahm von dem Zeitpunkt nicht mehr merklich zu, in welchem das Drehungsvermögen das Minimum erreicht hatte.

Dieses später ausfallende kristallinische Phosphorwolframat stimmt mit der Beschreibung überein, die Siegfrid von dem Phosphorwolframat des Kyrins gibt.

Durch Titrierung mit einer 50prozentigen Lösung von Phosphorwolframsäure einmal in der Hitze, das anderemal in der Kälte wurden die zur Ausfällung des so gut wie unlöslichen Phosphorwolframates und die zur vollständigen Ausfällung nötigen Mengen ermittelt.

Nach dem Ergebnisse dieses Vorversuches wurden je 1000 cm^3 der hydrolysierten Flüssigkeit kochend mit einer gleichfalls kochenden Lösung von 440 *g* Phosphorwolframsäure in 130 cm^3 Wasser vermischt, der ausfallende, anfänglich weiche, bald aber erhärtende Niederschlag heiß abgenutscht und mit etwas heißem Wasser nachgewaschen. Der Niederschlag soll mit I bezeichnet werden.

Das Filtrat, abermals kochend mit derselben Menge Phosphorwolframsäure versetzt, erstarrte beim Stehen über Nacht zu einem Brei mikroskopischer Nadeln, untermischt mit großen, lichtgelben Kristallen, welch letztere nach ihrem Verhalten, insbesondere der leichten Löslichkeit in Wasser und Äther, nichts anderes als freie Phosphorwolframsäure oder eine sehr lockere Doppelverbindung dieser sein können. Das Filtrat dieses Gemenges soll Filtrat 1 heißen.

Das abgesaugte Gemisch wurde mit Wasser angerührt, wobei die gelben Kristalle in Lösung gingen und die weißen eine Formänderung zeigten, und sodann nochmals abgesaugt und gewaschen, was zum Unterschied gegen die frühere Filtration sehr schlecht ging. Der Niederschlag soll II heißen. Beide Filtrate samt den Waschwässern wurden getrennt eingedampft Das zweite enthielt relativ wenig Substanz. An Äther gab es erhebliche Mengen von freier Phosphorwolframsäure ab; beim sukzessiven Eindampfen gab es dann ganz ähnliche Fraktionen wie das Filtrat 1.

Das Filtrat 1 gab nach starkem Konzentrieren gelbe, blätterige Kristallaggregate, deren Menge 650 *g* betrug. Kristallisation III.

Die Mutterlauge der Kristallisation III gab eine zweite, geringere, von Harz durchsetzte Kristallisation und das Filtrat von dieser nach neuerlichem Zusatz von Phosphorwolframsäure eine nicht sehr reichliche amorphe Fällung; das Filtrat von dieser wurde am Wasserbade sehr stark und anhaltend eingedampft, wobei Salzsäure entwich. Auf Zusatz von höchst konzentrierter Phosphorwolframsäurelösung trat nun abermals Abscheidung von Kristallen ein, Kristallisation IV, welche der Kristallisation von III in allen Stücken ähnlich waren und 745 *g* Trockensubstanz enthielten. Die von diesen durch Filtration und Waschen mit Wasser getrennte Mutterlauge gab ein festes Phosphorwolframat nicht mehr. Filtrat V.

Die zwei vorerwähnten amorphen Abscheidungen nach der Kristallisation III ließen sich durch sukzessives Lösen in Wasser in harzige Anteile zerlegen, die ausfielen und in Kristallisationen, die nach dem Wiedereindampfen in mehr oder weniger reiner Form dann anschossen. Diese Kristallisationen hatten schließlich alle Eigenschaften wie die mit III und IV bezeichneten.

Das Filtrat V wurde, wie später beschrieben, in Kupfersalze übergeführt.

Es sei bemerkt, daß bei der fraktionellen Kristallisation nahezu aller der erwähnten Phosphorwolframate aus den verschiedenen Mutterlaugen durch Äther freie Phosphorwolframsäure, und manchmal in sehr bedeutenden Mengen, zu extrahieren war. Das spricht dafür, daß die anfänglichen Fällungen in säureärmere Doppelverbindungen und in freie Phosphorwolframsäure dissoziieren.

Amorphe Fällung I.

Sie wog trocken 1180 *g*. Mit viel Wasser gekocht, geht sie allerdings zum großen Teil in Lösung und beim Erkalten der einzelnen Auszüge fallen manchmal Niederschläge aus, die kristallinisch sind. Infolge der geringen Löslichkeit wären zur Aufarbeitung der ganzen Substanzmenge aber außerordentlich große Mengen von Wasser nötig gewesen. Es zeigte sich indessen, daß Alkohol die überwiegende Menge sehr leicht löst.

Die ganze Fällung wurde mit 1·2 *l* Alkohol am Wasserbade digeriert, wobei bis auf 37 *g* alles in Lösung ging.

Das alkoholische Filtrat wurde heiß mit demselben Volum heißen Wassers vermischt, worauf beim Erkalten ein schweres Harz und über demselben ein leichtes Pulver ausgefallen war, das 150 *g* wog. Dem Filtrate wurde die vierfache Menge von heißem Wasser zugefügt, wobei in der Hitze nichts ausfiel, beim Erkalten aber wieder ein Pulver im Gewichte von 80 *g*.

Beim Eindampfen des nunmehr sehr verdünnt alkoholischen Filtrates fällt wieder ein hellgelbes Harz aus und wenn nach dem Erkalten von diesem abgegossen und sehr stark eingedampft wird, schießen gut ausgebildete Prismen an im Gewicht von 250 *g*.

Durch Wiederauflösen der einzelnen harzigen Abscheidungen in Alkohol und sukzessives Fällen mit Wasser und schließliches Eindampfen wurden geringere Mengen schwerlöslicher Pulver, vorwiegend Harze, und nur noch eine sehr kleine Menge, etwa 10 *g*, des in Prismen kristallisierten Phosphorwolframates erhalten.

Aus allen den einzelnen Fraktionen wurden in üblicher Weise durch Lösen in Ammoniak, Fällen mit Baryt und schließlich mit Kohlendioxyd die organischen Anteile isoliert, aber mit Ausnahme der aus dem kristallisierten Phosphorwolframat erhaltenen, blieben alle anderen auch nach wochenlangem Stehen amorph und waren auch sonst nicht in definierte Form zu bringen.

Die aus dem kristallisierten Phosphorwolframat erhaltene organische Verbindung schoß beim längeren Stehen der konzentrierten wässerigen Lösung in Prismen an. Aus der braunen Mutterlauge konnte durch sukzessives und oft wiederholtes Fällen mit Alkohol, Lösen in Wasser, abermaliges Fällen u. s. w. noch ein weiterer kleiner Anteil kristallisiert erhalten werden.

Die vereinigten Kristallisationen, wiederholt aus Wasser umkristallisiert, gaben zunächst Prismen, deren Schmelzpunkt zunächst bei 265 bis 270° lag und sich allmählich auf 290° hob. Dieser schwerer lösliche Anteil war aber viel zu gering, um näher untersucht werden zu können.

Aus den Mutterlaugen wurde beim Eindampfen ein leichter löslicher Teil erhalten, dessen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkristallisieren schließlich bei 251 bis 253° konstant blieb. Er bildet mikroskopische, lange, dünne Prismen, die ziemlich leicht in heißem Wasser, schwieriger in kaltem löslich sind und von 50prozentigem Alkohol sehr schwer gelöst werden.

Die Säure, welche Leimsäure genannt werden soll, rötet empfindliches Lakmuspapier und schmeckt eben nur wahrnehmbar süßlich. In konzentrierter Salzsäure löst sie sich schwierig, beim freiwilligen Verdunsten hinterbleiben dann Dendriten und Krusten, welche aus mikroskopischen, unregelmäßigen, langen Blättchen bestehen. Die Säure ist kristallwasserfrei.

Die wässerige Lösung wird durch Silbernitrat nicht gefällt. Läßt man nach Zusatz von Ammoniak aber freiwillig verdunsten, so scheidet sich sehr rasch beim Reiben mit dem Glasstab ein schwerlösliches Salz ab, welches aus mikroskopischen, unregelmäßigen Tafeln besteht.

0·1196 *g*, bei 110° getrocknet, gaben 0·1561 *g* CO_2 und 0·0729 *g* H_2O.

0·1239 *g*, bei 110° getrocknet, gaben 19·7 *cm*³ N bei 22° und 735 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{25}N_5O_{10}$	Gefunden
C	36·05	35·70
H	6·31	6·84
N	17·58	17·55

Durch Kochen mit Kupferhydroxyd erhält man das in Lösung tiefblaue Kupfersalz, welches schon beim starken Einengen, noch reichlicher dann beim Erkalten in hellblauen, langen, dünnen Prismen auskristallisiert. Es enthält Kristallwasser, welches beim Trocknen bis auf 130° nur schwierig entweicht. Nach der Analyse enthält die bei 130° getrocknete Substanz noch Wasser. Ob dieses noch als Kristallwasser anzunehmen ist oder ob ein basisches Salz vorliegt, kann vorläufig nicht entschieden werden.

0·1902 *g* verloren, bei 130° getrocknet, 0·0142 *g*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{19}N_5O_{10}Cu_3+5H_2O$	Gefunden
$3H_2O$	8·02	8·05

0·1764 *g*, bei 130° getrocknet, gaben 0·1498 *g* CO_2, 0·0564 *g* H_2O und 0·0684 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{19}N_5O_{10}Cu_3+2H_2O$	Gefunden
C	23·22	23·21
H	3·72	3·58
Cu	30·78	31·05

Bei der großen Schwierigkeit, Amidosäuren rein darzustellen, kann die aufgestellte Formel nur mit Vorbehalt gegeben werden.

Niederschlag II (Kyrinfraktion).

Nach einer Trockenprobe enthielt er 852 *g* Trockensubstanz. Er löst sich bis auf einen kleinen Rest in etwa der vierfachen Menge Wasser. Da die kochend gesättigte Lösung aber auch im Heißwassertrichter bei der geringsten Abkühlung Kristalle abscheidet, die das Filter sofort verstopfen, muß beim Umkristallisieren viel mehr Wasser genommen und das Filtrieren mit einem stark vorgewärmten Siebtrichter vermittels der Saugpumpe vorgenommen werden. Um Verstopfen zu vermeiden, empfiehlt es sich, das Filtrierpapier jedesmal zu erneuern, wenn der Inhalt des Buchner'schen Siebfilters einmal durchgelaufen ist.

Nach dem Erkalten des Filtrates erhält man kristallinische Flocken, die unter dem Mikroskope die schon von Siegfrid beschriebenen Aggregate von Härchen zeigen. Die Kristallisation war auf 235 *g* Trockensubstanz vermindert. Das Filtrat wurde zur Kristallisation gedampft und lieferte eine Kristallisation II *B*, die später beschrieben wird.

Bei nochmaligem Umkristallisieren der 235 *g* verminderte sich die Menge nur mehr auf 215 *g*.

Diese von fremden Stoffen deshalb vermutlich so gut wie freie Kristallisation wurde zur vorläufigen Orientierung nach dem Trocknen bei 75° analysiert.

0·8276 *g* gaben 0·1625 *g* CO_2 und 0·0683 *g* H_2O.
0·7802 *g* gaben 19·7 cm^3 N bei 17·5° und 723·5 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Mittel der Analysen von Siegfrid
C	5·36	6·27
H	0·92	1·20
N	3·55	3·14

Bis auf den Kohlenstoffgehalt findet Übereinstimmung zwischen meiner und Siegfrid's Analyse statt.

Die Untersuchung der Verbindung, in welcher das Kyrin vorhanden sein muß, ist noch nicht abgeschlossen. Ich füge heute nur zu, daß es mir nicht gelungen ist, das Sulfat des Kyrins in filtrierbarer Form zu erhalten und daß nach weitergetriebener Reinigung das Kyrin die von Siegfrid beobachtete Biuretreaktion nicht gab.

Kristallisation II *B* (Phosphorwolframat der Diaminoglutarsäure).

Die Mutterlauge vom ersten Umkristallisieren des rohen Kyrinwolframates gab eingedampft reichliche Kristallmengen, die aus mikroskopischen, viereckigen, schmalen Tafeln bestehen. Trocken wogen sie 280 *g*. Ihre Mutterlauge schied, mit Wasser verdünnt, ein Harz aus; die von diesem abgegossene Flüssigkeit gab an Äther freie Phosphorwolframsäure ab und, neuerdings abgedampft, eine neuerliche Kristallisation, die, in Wasser aufgelöst, wieder ein schwerlösliches Pulver abschied, dessen Filtrat nun beim Eindampfen dann wieder teilweise kristallisierte.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß diese Aufeinanderfolge von Fraktionen bei allen den Mutterlaugen, die im Laufe

der Untersuchung der verschiedenen Phosphorwolframate entstanden und die fast alle aufgearbeitet wurden, zu beobachten war.

Die oben erwähnte, 280 *g* wiegende Kristallisation löst sich in heißem Wasser recht leicht, viel leichter wie das Kyrin-Phosphorwolframat, und zwar etwa in dem dreifachen Gewicht, bis auf eine geringe Menge eines weißen, fast unlöslichen Pulvers, das bei mehrmaligem Umkristallisieren sich zwar verringerte, aber immer wieder auftrat.

Die umkristallisierte Substanz hatte ihr Aussehen kaum verändert. Sie wurde in Ammoniak gelöst, mit reinem Ätzbaryt ausgefällt, das Filtrat vom phosphorwolframsauren Baryt mit Kohlendioxyd vom überschüssigen Ätzbaryt befreit und endlich zu mäßig dickem Sirup eingedampft.

Dieser kristallisierte nach kurzem Stehen. Die Prismen ließen sich mit 50prozentigem Weingeist von der Mutterlauge befreien, die eingedampft eine zweite und dritte Kristallisation lieferte.

Die erste Kristallisation besaß nach dem Umlösen aus heißem Wasser den Schmelzpunkt 240 bis 247° und ähnelte im Aussehen der Diaminoglutarsäure, welche ich aus Caseïn erhalten habe.

Vor der Analyse wurde sie nochmals aus Wasser umkristallisiert und hatte dann den Schmelzpunkt 238 bis 242°.

0·2053 *g*, bei 105° getrocknet, gaben 0·2819 *g* CO_2 und 0·1289 *g* H_2O.
0·1792 *g*, bei 105° getrocknet, gaben 26·6 *cm*³ N bei 18° und 733 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_5H_{10}O_4N_2$	Gefunden
C	37·0	37·45
H	6·1	7·02
N	17·2	16·80

Die aus dem Phosphorwolframat II*B* gewonnene Diaminoglutarsäure kristallisierte bis auf einen sehr kleinen Rest. Man kann deshalb annehmen, daß das Phosphorwolframat, von kleinen Verunreinigungen abgesehen, ein einheitlicher Körper sei.

Da über die Zusammensetzung von Phosphorwolframaten der Amidosäuren sehr wenig bekannt ist, wurde eine Analyse ausgeführt.

Das Präparat verlor, an der Luft trocken geworden, bei 78° erwärmt, so gut wie nichts an Gewicht.

1·0934 *g* gaben 0·1278 *g* CO_2 und 0·0678 *g* H_2O.
0·8699 *g* gaben 10·7 *cm*³ N bei 17° und 733 *mm*.

Diese Zahlen passen am besten auf eine Formel

$$C_5H_{10}O_4N_2,\ (WO_3)_8,\ H_3PO_4.$$

	Berechnet	Gefunden
C_5	3·13	3·19
H_{10}	0·52	0·69
N_2	1·46	1·37

Es braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden, daß die ermittelten Zahlen wenig von jenen abweichen, die für ähnliche Formeln aber mit 7 oder 9 Mol. WO_3 sich berechnen.

Kristallisation III.

Die Kristalle, unregelmäßige Tafeln, lösen sich in heißem Wasser sehr leicht; wird soviel kaltes Wasser zugefügt, daß die gesamte Wassermenge etwa das vier- bis fünffache der festen Substanz beträgt, so fällt ein Harz aus, das manchmal in Nadeln sich umwandelt. Die Lösung wurde bis zur reichlichen Kristallisation eingedampft, die nach dem Erkalten abgeschiedenen Kristalle nochmals aus Wasser umkristallisiert und dann in Form glänzender Kristalle erhalten, die unter dem Mikroskop Tafeln oder Prismen von unregelmäßiger Form zeigten.

Die beim Umkristallisieren entstehenden Mutterlaugen gaben eingedampft neuerliche, mehr amorphe Abscheidungen, die, in geeigneter Weise in Wasser gelöst, wieder Harze abschieden, deren Mutterlauge sodann wieder neue, der Hauptfraktion ganz ähnliche Kristallisationen gaben.

Die durch Umkristallisieren gereinigte Hauptfraktion wurde in Ammoniak gelöst und dann durch Ätzbaryt, sodann mit Kohlendioxyd ausgefällt. Nach dem Eindampfen erstarrte die Flüssigkeit zu einem harten Brei von Kristallen, die abgesaugt und mit 50prozentigem Weingeist von der Mutterlauge befreit wurden. Das Umkristallisieren gelingt am besten derart, daß zur sehr konzentrierten, heißen, wässerigen Lösung das gleiche Volum Alkohol gefügt wird. Man erhält so blendend weiße Kriställchen, die unter dem Mikroskope sich als lange, schief übereinandergeschobene Prismen erweisen. Sintern bei 220°, sodann Bräunung, Schmelzen unter Gasentwicklung bei 238°.

0·2368 *g*, bei 110° getrocknet, gaben 0·2966 *g* CO_2 und 0·1374 *g* H_2O.
0·1730 *g*, bei 110° getrocknet, gaben 27·9 *cm*³ N bei 18·5° und 724·5 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_9H_{18}N_4O_8$	Gefunden
C	34·80	34·16
H	5·84	6·49
N	18·10	18·02

Wie weiter unten noch gezeigt wird, läßt sich diese Verbindung in Glycocoll und Diaminoglutarsäure zerlegen und als salzartige Verbindung beider Amidosäuren auffassen.

Kristallisation IV.

Diese enthält im wesentlichen dieselben Phosphorwolframate wie die Kristallisation III, ist aber mit mehr Harzen verunreinigt. Die Kristalle lösen sich nahezu im gleichen Wassergewicht. Die hier sehr reichliche Harzfällung ist beendet, wenn im ganzen das fünffache Wassergewicht zugesetzt ist. Das abgeschiedene Harz ist bis auf eine kleine Menge eines sandigen Pulvers in Alkohol sehr leicht löslich.

Die vom Harz abgegossene wässerige Lösung erstarrt, stark konzentriert, zu Kristallen, die beim Waschen mit Wasser teilweise verharzen und in heißem Wasser nur unvollständig löslich sind. Die hiebei eintretende Lösung eingedampft, gibt

nun Kristalle, die in Wasser nahezu völlig sich auflösen, im Äußeren der Kristallisation III vollkommen ähneln und in ammoniakalischer Lösung im Ätzbaryt zersetzt, wie früher beschrieben wurde, ganz dieselbe organische Verbindung lieferten.

Sie sinterte und bräunte sich von 230° an, schmolz unter Gasentwicklung bei 240 bis 242°, also etwas höher wie die aus der Kristallisation III, zeigte aber weder in Kristallform noch in Löslichkeit einen Unterschied und hatte auch dieselbe Zusammensetzung.

0·2035 *g*, bei 110° getrocknet, gaben 0·2550 *g* CO_2 und 0·1159 *g* H_2O.
0·1448 *g*, bei 110° getrocknet, gaben 23 *cm*³ N bei 18·5° und 727 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_9H_{18}N_4O_8$	Gefunden
C	34·80	34·17
H	5·84	6·37
N	18·10	18·11

Die Mutterlauge der Rohkristallisation wurde mit jener von der Rohkristallisation aus Phosphorwolframat III vereinigt eingedampft. Bis auf einen geringen Rest kristallisierte alles. Diese zweite Rohkristallisation, durch Umkristallisieren gereinigt, bestand wieder aus mikroskopischen, schmalen Blättern, die häufig zu unregelmäßig angeordneten Kristallen vereinigt sind.

Es trat wieder bei 220° Braunfärbung auf und das Schmelzen erfolgte umter Gasentwicklung bei 238 bis 239°.

Die Zusammensetzung der bei 110° getrockneten Kristalle war fast dieselbe wie bei den ersten Anschüssen.

0·1923 *g* gaben 0·2488 *g* CO_2 und 0·1134 *g* H_2O.
0·1492 *g* gaben 23·3 *cm*³ N bei 18·5° und 732 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_9H_{18}N_4O_8$	Gefunden
C	34·80	35·29
H	5·84	6·59
N	18·10	17·62

Nachdem die verschiedenen Fraktionen weder in der Zusammensetzung noch in anderen Eigenschaften erhebliche Abweichungen zeigen, muß die vorliegende Substanz wohl als einheitlich aufgefaßt werden. Sie läßt sich unschwer in Glycocoll und Diaminoglutarsäure zerlegen und muß wegen der berechneten Zusammensetzung als eine salzartige Verbindung von 2 Mol. Glycocoll und 1 Mol. der Diaminoglutarsäure $2(C_2H_4NO_2)+C_5H_{10}N_2O_4$ betrachtet werden.

Solche salzartige Verbindungen von zwei verschiedenen Amidosäuren sind auch schon von E. Fischer beschrieben worden.

Die Zerlegung gelingt leicht durch Überführung in das Kupfersalz. Dampft man die mit Kupferoxyd in der Hitze gesättigte dunkelblaue Lösung sehr stark ein, so kristallisiert ein hellblaues Kupfersalz aus. Dieses ist durch vorsichtiges Anrühren mit Wasser leicht in einen schwerlöslichen und sehr leichtlöslichen Anteil zu trennen.

Der schwerlösliche aus Wasser umkristallisiert, ist nach Eigenschaften und Zusammensetzung das Kupfersalz des Glycocolls. Es bildet lichthimmelblaue Blättchen, die auf der Tonplatte getrocknet, veilchenviolett werden.

0·2486 *g* verloren, bei 130° getrocknet, 0·0191 *g*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_4H_6O_4N_2Cu+H_2O$	Gefunden
H_2O	8·26	7·68

0·2296 *g* Trockensubstanz gaben 0·1947 *g* CO_2, 0·0782 *g* H_2O und 0·0860 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_4H_6O_4N_2Cu$	Gefunden
C	22·60	23·13
H	3·78	3·81
Cu	30·05	29·93

Das leichtlösliche Kupfersalz, sehr stark eingedampft, hinterließ eine strahlige Masse, die abgesaugt, mit wenig Wasser und dann mit verdünntem Weingeist gewaschen, sodann mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser in Lösung gebracht und abermals zur Kristallisation gedampft wurde. Das so erhaltene Präparat, Nadeln, die feucht dunkelblau, trocken lichter sind, zeigte in Form und Löslichkeit im Wasser die größte Ähnlichkeit mit dem Kupfersalz der Diaminoglutarsäure aus Caseïn.

0·2596 *g*, bei 130° getrocknet, gaben 0·2523 *g* CO_2, 0·0956 *g* H_2O und 0·0906 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_5H_8.O_4N_2Cu$	Gefunden
C	26·82	26·51
H	3·60	4·11
Cu	28·42	27·88

Die durch Zerlegung des leichter löslichen Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff erhaltene Säure zeigte im allgemeinen Übereinstimmung mit der Diaminoglutarsäure aus Caseïn.

Um die zwei Säuren verschiedener Abstammung sicherer vergleichen zu können, wurden beide einer systematischen fraktionellen Kristallisation unterworfen. Bei dieser zeigte es sich, daß die Säure aus Caseïn in zwei Hauptfraktionen zu zerlegen ist, von denen eine, wie seinerzeit schon angegeben wurde, bei 238° schmilzt, die andere aber höher, und zwar konstant bei 243 bis 244°.

Die höher schmelzende Fraktion tritt in größerer Menge auf wie die niedriger schmelzende und ist dieser in allen Stücken sonst nahezu gleich, vielleicht nur etwas schwerer löslich.

0·1420 *g*, bei 110° getrocknet, gaben 0·1896 *g* CO_2 und 0·0843 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_5H_{10}O_4N_2$	Gefunden
C	37·00	36·41
H	6·04	6·64

Die Diaminoglutarsäure aus Gelatine hat nach oft wiederholtem Umkristallisieren in der schwerstlöslichen Fraktion den Schmelzpunkt 280° und wäre es daher nicht unmöglich, daß auch aus Gelatine die Diaminoadipinsäure entstanden ist.

Die leichter löslichen Fraktionen zeigen meistens den konstanten Schmelzpunkt 238°, manchmal aber auch 243°.

Ob man berechtigt ist, das Auftreten zweier isomerer Diaminoglutarsäuren anzunehmen, müssen Versuche mit größeren Substanzmengen zeigen, die in Vorbereitung stehen.

Es wurde schließlich das optische Drehungsvermögen der Säure vom Schmelzpunkte 243° aus Caseïn und der Säure vom Schmelzpunkte 238° aus Gelatine in 20prozentiger Salzsäure festgestellt.

Säure aus Caseïn:

$$p = 3\cdot08, \quad d\frac{26}{4} = 1\cdot1093, \quad \alpha = +0\cdot25^\circ, \quad (\alpha)_D = +10\cdot0^\circ.$$

Säure aus Gelatine:

$$p = 4\cdot43, \quad d\frac{26}{4} = 1\cdot1097, \quad \alpha = +0\cdot21^\circ, \quad (\alpha)_D = +8\cdot4^\circ.$$

Die Differenz ist so gering, daß sie für eine Verschiedenheit der Säure nicht in Betracht kommen kann.

Kupfersalze.

Die Mutterlauge der Phosphorwolframate, die auch mit höchstkonzentrierter Phosphorwolframsäurelösung keine Abscheidung mehr gab, wurde mit Ätzbaryt ausgefällt, das Filtrat vom Barytniederschlag durch Kohlensäure von überschüssigem Baryt und durch Schwefelwasserstoff von Kupfer befreit, welches aus den bei den früheren Operationen verwendeten Kupfergefäßen stammte.

Durch wiederholtes Eindampfen wurde das in Lösung befindliche Chlorbaryum möglichst abgeschieden. Beide aufeinanderfolgende Fraktionen des Baryumchlorids lösten sich in Wasser so gut wie vollständig. Die leichten Trübungen, die auftraten, gaben keine Tyrosinreaktionen.

Die dicke Mutterlauge, die vom Chlorbaryum abgesaugt worden war, wurde nun mit Schwefelsäure genau ausgefällt. Das Filtrat vom Baryumsulfat stark eingedampft, schied eine Kristallisation ab, welche alle Eigenschaften der Salzsäureverbindung der Glutaminsäure hatte.

Das Filtrat von dieser wurde in einem trockenen Luftstrom zum konstanten Gewicht eingedampft und hinterließ 57 *g* eines Sirups, der in wenig absolutem Alkohol in der Hitze sich löste, bei weiterem Zusatz von Alkohol aber ein kristallinisches Pulver abschied, welches gleichfalls salzsaurer Glutaminsäure glich.

Eine amorphe Abscheidung wie beim Caseïn, welche die Oxyaminobernsteinsäure enthielt, zeigte sich bei der Gelatine nicht.

Die alkoholische Lösung wurde von Alkohol befreit und kochend mit Kupfercarbonat und schließlich mit gefälltem Kupferoxyd neutralisiert. Sie färbte sich dunkelblau und wurde genau so wie es seinerzeit beim Caseïn beschrieben worden ist, durch Behandlung mit Alkohol in drei Hauptfraktionen zerlegt. Zunächst fällt auf Zusatz von Alkohol ein blaugrünes Salz aus. Das Filtrat von diesem zur Trockene gedampft und mit absolutem Alkohol angerührt, scheidet ein graugrünes Salz ab, die Hauptmenge geht aber in Lösung, während beim Caseïn relativ wenig in absolutem Alkohol lösliche Kupfersalze auftreten.

Das blaugrüne und das graugrüne Salz wurden durch wiederholtes Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol gereinigt, wobei ersteres so wie beim Caseïn wasserunlösliche Salze abschied, die deutlich kristallinisch und lichtweißlichgrün gefärbt waren.

Das blaugrüne Salz ist in verdünntem Alkohol leichter löslich wie die analoge Verbindung aus Caseïn und anders gefärbt; auch das grüne ist weniger lebhaft grün gefärbt und hat die Tendenz, in schwarzgrünen Harzmassen auszufallen.

Beide wurden schließlich mit Schwefelwasserstoff vor Kupfer und sodann mit Silberoxyd von Chlor befreit.

Säure aus blaugrünem Kupfersalz.

Sie dunstete zu einem Sirup ein, der allmählich vereinzelte Kristalle zeigte und beim Umrühren zu einem Kristallbrei erstarrte, der bald steinhart wurde.

In einer Glasglocke über Wasser gestellt, erweichte die Masse; sie wurde auf Pappe, die aus Schleicher-Schüll'schem Filtrierpapier bereitet war, aufgestrichen, welche die Mutterlauge aufsaugte, als sie in eine feuchte Luft haltende Glasglocke gestellt wurde. Die nahezu rein weißen Kristalle wurden mit Tierkohle aus Wasser öfters umkristallisiert und bildeten dann mikroskopische Nädelchen, die zu blätterartigen Aggregaten verwachsen waren.

Im Kapillarrohr erhitzt, sintern sie bei 210°, schäumen bei 220° auf, ohne zu schmelzen. Die lichtbräunliche Masse bläht sich bei 270° wieder auf, ist aber bei 290° noch nicht geschmolzen.

0·0868 *g*, bei 110° getrocknet, gaben 0·1145 *g* CO_2 und 0·0336 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_4N$
C	36·01	36·09
H	4·33	5·26

Die Säure hat die Zusammensetzung der Asparaginsäure und ist bestimmt verschieden von der Caseansäure, welche in dem aus Caseïn erhaltenen blaugrünen Kupfersalz enthalten ist.

Säure aus graugrünem Kupfersalz.

Das Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und dann mit Silberoxyd von Salzsäure befreit, lieferte eine Säure, die aus der zum Sirup gedampften Lösung nach einigen Tagen zum geringen Teil auskristallisierte. Ein großer Teil blieb amorph.

Die Kristalle sind in kaltem Wasser recht leicht, in heißem Wasser nicht viel reichlicher, schwierig in 50prozentigem Weingeist, nicht in absolutem Alkohol löslich. Sie wurden mit Tierkohle entfärbt und wiederholt aus der bis zum Beginn der

Kristallisation eingedampften Lösung durch Zusatz des gleichen Volums Alkohol zum Auskristallisieren gebracht. Sie sintern unter Dunkelfärbung bei 240° und schmelzen unter Gasentwicklung bei 248°.

0·1157 *g*, bei 103° getrocknet, gaben 0·1358 *g* CO_2 und 0·0634 *g* H_2O.
0·1101 *g* gaben 18·3 *cm*³ N bei 18° und 732 *mm* B.

In 100 Teilen:

	Berechnet für Glycocoll	Gefunden
C	31·96	32·02
H	6·71	6·13
N	18·70	18·78

Die Gelatine liefert demnach die Caseïnsäure, wie sie aus dem Caseïn entsteht, nicht. Das Kupfersalz aus Gelatine, welches nach seiner Abscheidung und seinen Löslichkeitsverhältnissen mit dem aus Caseïn vergleichbar wäre, enthält überwiegend Glycocoll.

Über die Kondensation von Lävulinsäure mit Isobutyraldehyd

von

Fritz Meingast.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Dezember 1904.)

Einleitung.

Über Anregung des Herrn Hofrates Lieben unternahm ich es, die Kondensation der am besten bekannten γ-Ketonsäure, der Lävulinsäure, mit aliphatischen Aldehyden zu versuchen und das Reaktionsprodukt zu studieren.

Für Kondensationen mit Aldehyden hat sich nach den im hiesigen Universitätslaboratorium gemachten Erfahrungen der Isobutyraldehyd als sehr geeignet erwiesen, da er durch Polymerisieren und darauffolgende Regeneration leicht vollkommen rein zu erhalten ist.[1]

Zu erwähnen ist, daß Erdmann[2] und Erlenmayer jun.[3] Lävulinsäure mit Benzaldehyd kondensiert haben und daß dabei ein Körper mit doppelter Bindung, die Benzallävulinsäure, erhalten worden ist, für welche Erdmann[4] infolge ihrer Überführbarkeit in ein Derivat des α-Naphtols (3-Aceto-1-naphtol) annimmt, daß sie durch Austritt des Aldehyd-O mit 2H der Ketonsäure entstanden ist und ihr folgende Struktur zuschreibt:

---

[1] Fossek, Monatshefte für Chemie, 1883, 660.

[2] Berl. Ber., *18*, 3441.

[3] Berl. Ber., *23*, 74.

[4] Annalen, *254*, 182.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ C{=}CH.C_6H_5 \\ CH_2 \\ COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ CO \quad CH \\ \diagdown \, /\!/ \quad \diagdown \\ C \\ | \qquad\qquad C_6H_4 + H_2O \\ CH \quad / \\ \diagdown \, / \\ C \\ OH \end{array}$$

Benzallävulinsäure. 3-Aceto-1-Naphtol.

Ferner haben Claisen[1] sowie Franke und Kohn[2] Kondensationsprodukte von Ketonen mit Aldehyden erhalten und gezeigt, daß hiebei der Aldehyd-O reagiert und daß die Reaktion durch ein aldolartiges Zwischenprodukt hindurch verläuft, welches unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln isoliert werden kann.

Für die Art des Verlaufes der Kondensation von Lävulinsäure und Isobutyraldehyd bestehen von vornherein mehrere Möglichkeiten:

A. Der Aldehyd-O tritt mit 2H der Ketonsäure aus und es resultiert eine ungesättigte Ketonsäure; es sind hiebei drei Fälle zu unterscheiden:

$$1.\ \begin{array}{l} CH{=}CH.CH(CH_3)_2 \\ CO \\ CH_2 \\ CH_2 \\ COOH \end{array} \qquad 2.\ \begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ C{=}CH.CH(CH_3)_2 \\ CH_2 \\ COOH \end{array}$$

$$3.\ \begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ CH_2 \\ C{=}CH.CH(CH_3)_2 \\ COOH \end{array}$$

B. Die Kondensation geht aldolartig vor sich; es können so wieder drei Oxysäuren entstehen:

---

[1] Berl. Ber., *25*, 3164.

[2] Monatshefte für Chemie, XXII, 876 ff.

1. $CH_2—CH(OH).CH(CH_3)_2$
CO
CH_2
CH_2
$COOH$

2. CH_3
CO
$CH.CH(OH).CH(CH_3)_2$
CH_2
$COOH$

3. CH_3
CO
CH_2
$CH.CH(OH).CH(CH_3)_2$
$COOH$

C. Aus der im Falle 2 entstandenen γ-Oxysäure kann beim Freimachen direkt ein Lakton entstehen.

D. Es kann ein aldolartiger Körper entstehen, indem der Keton-O mit einem H des Aldehyds die Hydroxylgruppe gibt, während die Aldehydgruppe erhalten bleibt:

CH_3
$C(OH).C(CH_3)_2.CHO$
CH_2
CH_2
$COOH$

Diese Aldehydsäure muß sich dann zu einer zweibasischen Oxysäure oxydieren lassen.

E. Es kann sich bei letzterer Art der Kondensation auch noch Wasser abspalten und eine ungesättigte Säure entstehen:

CH_3
$C.C(CH_3)_2.CHO$
$\|$
CH
CH_2
$COOH$

Für die Kondensation von Ketonen mit Aldehyden eigneten sich in vielen Fällen alkalische Kondensationsmittel, verdünnte

oder konzentrierte Natronlauge, Pottaschelösung, auch Cyankali[1] sehr gut und es ist zu erwarten, daß auch Ketonsäuren respektive deren Alkalisalze in alkalischer Lösung mit Isobutyraldehyd zusammentreten werden.

Kondensation mit verdünnter Natronlauge.

Die Kondensation des lävulinsauren Natrons mit Isobutyraldehyd erfolgt unter Anwendung von zehnprozentiger Natronlauge bereits langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen am Wasserbade; da jedoch die Vereinigung auch mit verdünnter, etwa 2·5prozentiger Lauge bewirkt werden kann und das hiebei entstehende Produkt weniger stark gelblich gefärbt ist, also reiner zu sein scheint, so wurde die Anwendung verdünnter Lauge vorgezogen. Die Kondensation wurde folgendermaßen ausgeführt:

34·8 *g* (1 Molekül) reiner, aus den Kristallen durch Schmelzen verflüssigter Lävulinsäure wurden mit einer Lösung von 24 *g* (2 Moleküle) Ätznatron in 470 *g* Wasser gemengt, so daß also eine Lösung von lävulinsaurem Natron in einer 2·5prozentigen Lauge entstanden war. Dieser Flüssigkeit wurden 21·6 *g* (1 Molekül) Isobutyraldehyd (aus polymerisiertem zurückgewonnen) zugefügt und so lange am siedenden Wasserbad unter Rückflußkühler erwärmt, bis die obenauf schwimmende Schichte von Aldehyd sich größtenteils gelöst und das Rückfließen aufgehört hatte.

Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; es schied sich ein gelbliches Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde.

Die davon getrennte wässerige Lösung wurde im Schacherlapparat mit Äther erschöpft, die beiden ätherischen Lösungen vereint und mit entwässertem Glaubersalz getrocknet.

Nach dem Verjagen des Äthers am Wasserbade hinterblieb ein gelbliches dickflüssiges Öl, das beim Stehenlassen im mäßigen Vakuum über H_2SO_4 und selbst bei starker Abkühlung mit Kältemischung keinerlei Spur von Kristallisation zeigte.

---

[1] L. Claisen, Annalen, Bd. 306, p. 322 ff.

Versuche, durch Umkristallisieren aus Alkohol, Ligroin, Benzol oder Chloroform einen kristallisierten Körper zu erhalten, schlugen ebenfalls fehl. Um nun zu untersuchen, ob das erhaltene Reaktionsprodukt lediglich eine Säure darstellt oder ob sich auch ein Lakton gebildet hat (beim Freimachen einer γ-Oxysäure), wurde dasselbe mit Sodalösung behandelt; es löste sich das Öl klar auf unter CO_2-Entwicklung. Da die Laktone gegen Sodalösung beständig sind, ist hiemit gezeigt, daß ein solches nicht entstanden ist.

Es können jedoch durch Einwirkung der Natronlauge auf den Aldehyd allein andere neutrale Körper entstanden sein; um dieselben zu entfernen, wird die Lösung des erhaltenen rohen Produktes in Soda mit Äther gut ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdunsten desselben im Vakuum über H_2SO_4 wurden in Wasser lösliche Kristalle vom Schmelzpunkt 51 bis 52° erhalten, die wohl mit dem von Fossek aus Isobutyraldehyd mit alkoholischem Kali erhaltenen Oktoglykol identisch sind, zumal da sie bei Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure Oxalsäure geben.[1]

Aus der jetzt nur noch die Säuren in Form der Natronsalze enthaltenden Sodalösung werden dieselben mit verdünnter H_2SO_4 freigemacht, mit Äther aufgenommen, nach dem Waschen der Ätherlösung mit wenig Wasser (zur Entfernung der Lävulinsäure und Isobuttersäure) getrocknet und der Äther verdampft.

Die zurückbleibende sirupartige Flüssigkeit konnte auch jetzt noch nicht zum Kristallisieren gebracht werden. Auch war es nicht möglich, sie im Vakuum zu destillieren: bei 10 *mm* Druck und Erhitzung auf zirka 230° im Ölbade ging nichts über, im Destillierkolben war jedoch eine brenzlich riechende Harzmasse entstanden.

Deshalb wurde die Säure nach mehrtägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure und Natronkalk (letzteres, um den ihr noch anhaftenden Geruch nach Isobuttersäure zu entfernen) der Elementaranalyse unterworfen:

---

[1] Siehe Fossek, Monatshefte für Chemie, 1883, p. 668. Der Isobutyraldehyd kondensiert sich mit einem zweiten Molekül und ein drittes wird zu Isobuttersäure oxydiert: $3\,C_4H_8O + KOH = C_8H_{18}O_2 + C_3H_7.COOK$.



I. 0·4019 *g* Substanz gaben 0·9368 *g* CO_2 und 0·3082 *g* H_2O.
II. 0·3559 *g* Substanz gaben 0·8298 *g* CO_2 und 0·2591 *g* H_2O.
III. 0·2643 *g* Substanz gaben 0·6148 *g* CO_2 und 0·1981 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_9H_{14}O_3$	$C_9H_{16}O_4$
Kohlenstoff	63·57	63·58	63·45	63·48	57·40
Wasserstoff	8·51	8·09	8·33	8·31	8·59

Dieselbe stimmt also gut auf die Formel $C_9H_{14}O_3$.

Die Säure ist etwas gelblich gefärbt, fast geruchlos. Sie ist in Wasser kaum löslich, die Lösung in verdünntem Alkohol rötet blaues Lackmuspapier.

Die Ausbeute betrug bei den angewandten Mengen etwa 38 bis 40 *g* (gegen 51·4 *g* theoretisch).

Addition von Brom.

Da der erhaltene Körper unter Wasserabspaltung aus Lävulinsäure und Isobutyraldehyd entstanden ist und er nicht den Charakter eines Laktons hat, bleibt für ihn nur noch eine Struktur im Sinne des Schemas *A* und *E* (siehe Einleitung) übrig und der Körper muß eine doppelte Bindung enthalten, was auch tatsächlich der Fall ist.

Die Säure wurde in Chloroform gelöst und unter Kühlung mit Eis langsam aus einer gewogenen Pipette Brom zutropfen gelassen, dessen Färbung zuerst rasch verschwand. Nach Eintritt einer bleibenden Braunfärbung wurde die verbrauchte Menge Brom durch Wägen bestimmt:

Für 1·335 *g* Säure wurden verbraucht 1·265 *g* Brom. Berechnet 1·258 *g* für 2 Br auf 1 $C_9H_{14}O_3$.

Das Additionsprodukt konnte nicht isoliert werden, da sich aus der Chloroformlösung desselben bereits bei Zimmertemperatur, schneller beim Erwärmen oder im luftverdünnten

Raume reichlich Bromwasserstoff entwickelt, während aus der zurückbleibenden Flüssigkeit kein reiner, einheitlicher Körper zu bekommen war.

Die Bromaddition geht auch in Eisessiglösung vor sich, doch tritt hiebei schon während der Reaktion Bromwasserstoffentwicklung auf.

Calciumsalz.

Die dickflüssige Säure wurde unter mäßigem Erwärmen mit Kalkmilch geschüttelt und nach dem Absetzen des teilweise ungelöst bleibenden Kalksalzes Kohlensäure eingeleitet, um das überschüssige Hydroxyd zu fällen. Nach dem Abfiltrieren wurde der Rückstand gut ausgewaschen und die vereinigten Filtrate zur Fällung des als Bicarbonat in Lösung gegangenen Kalkes gekocht, filtriert und eingedampft, bis die Flüssigkeit stark dunkelbraun gefärbt war. Das kristallinisch in Blättchen sich ausscheidende Kalksalz wurde noch fraktioniert aus Wasser umkristallisiert. Die hiebei sich zuerst abscheidenden Fraktionen sind rein weiß und stellen das Salz $C_9H_{13}O_3 . ca$ $\left(ca = \frac{1}{2} Ca\right)$ dar. Die Calciumbestimmung wurde nach dem Trocknen bei 103 bis 105° ausgeführt (als CaO im Platintiegel gewogen).

I. 0·2370 *g* Substanz gaben 0·0351 *g* CaO,
II. 0·2010 *g* Substanz gaben 0·0296 *g* CaO,
III. 0·2142 *g* Substanz gaben 0·0320 *g* CaO,

das ist in 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_9H_{13}O_3 . ca$	$C_9H_{15}O_4 . ca$
Ca	10·58	10·52	10·67	10·58	9·65

Eine Verbrennung im Schiffchen mit beigemengtem Kalium- und Bleichromat ergab:

0·1419 *g* Substanz gaben 0·2970 *g* CO_2 und 0·0878 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	56·95	57·10
Wasserstoff	6·88	6·94

Die beim Umkristallisieren zuletzt erhaltene Fraktion zeigt einen zu hohen Kalkgehalt, nämlich 11·13%, 11·45% und 11·58% Ca, was wohl darin begründet sein dürfte, daß das infolge hydrolytischer Spaltung auftretende Calciumhydroxyd aus der Luft Kohlensäure anzieht und mit ausfällt.

Das Kalksalz ist in Wasser schwer löslich, etwa 3 bis 4 *g* im Liter.

Silbersalz.

Durch vorsichtiges Zufügen von wässerigem Ammoniak zur Säure wurde dieselbe in Lösung gebracht. Durch Erwärmen wurde das überschüssige Ammoniak vertrieben und noch warm mit Silbernitratlösung versetzt. Nach einigem Stehen an einem lichtgeschützten Orte setzt sich das fast unlösliche Silbersalz als käsiger, weißer Niederschlag ab. Die Silberbestimmung wurde im Porzellantiegel als Ag-Metall ausgeführt:

I. 0·2273 *g* Substanz gaben 0·0871 *g* Silber.
II. 0·2058 *g* Substanz gaben 0·0793 *g* Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{13}O_3Ag$
	I.	II.	
Silber	38·32	38·53	38·95

Darstellung des Esters.

Die Veresterung geht mit Alkohol und Schwefelsäure ziemlich gut und liefert ein Produkt, welches durch Destillation im Vakuum leicht rein zu erhalten ist.

Etwa 2 *g* der Säure wurden in überschüssigem absoluten Alkohol gelöst, etwas konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und durch 4 bis 5 Stunden am Sandbad unter Rückflußkühler erhitzt. Die hiebei dunkelrot gewordene Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten in eine Lösung von überschüssigem Natriumbicarbonat gegossen, um unveresterte Säure und die Schwefelsäure zu binden, und der sich abscheidende Ester mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Verdampfen desselben

bleibt eine gelb gefärbte Flüssigkeit, die zum großen Teile bei 16 *mm* Druck zwischen 150 und 155° übergeht.

Dieses Destillat ist schwach grünlichgelb gefärbt und besitzt noch einen brenzlich sauren Geruch, von dem es durch Stehenlassen im Vakuum über Natronkalk befreit werden kann.

Die Elementaranalyse stimmt auf den Ester $C_9H_{13}O_3.C_2H_5 = C_{11}H_{18}O_3$:

I. 0·1987 *g* Substanz gaben 0·4838 *g* CO_2 und 0·1639 *g* H_2O.
II. 0·2017 *g* Substanz gaben 0·4906 *g* CO_2 und 0·1668 *g* H_2O,

das ist in 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
Kohlenstoff	66·41	66·34	66·61
Wasserstoff	9·16	9·19	9·17

Versuch einer Oxydation mit Silberoxyd.

Wenn bei der Kondensation von Lävulinsäure mit Isobutyraldehyd die Aldehydgruppe erhalten geblieben ist (siehe Schema *E* in der Einleitung), so liegt eine Aldehydsäure vor. die sich zu einer zweibasischen Säure oxydieren lassen wird:

$$
\begin{array}{lcl}
CH_3 & & CH_3 \\
C.C(CH_3)_2.CHO & \rightarrow & C.C(CH_3)_2.COOH \\
\| & & \| \\
CH & & CH \\
CH_2 & & CH_2 \\
COOH & & COOH
\end{array}
$$

Einer gewogenen Menge Säure wurde so viel reines Silberoxyd in wässeriger Suspension zugesetzt, daß das Verhältnis 1 Molekül Säure zu 2 Ag_2O betrug und durch einige Stunden gekocht. Es wurde dann noch heiß filtriert und das Filtrat zur Gewinnung eines Silbersalzes im Vakuum eingedampft.

Die so erhaltene geringe Menge Silbersalz wies bei der Ag-Bestimmung einen Prozentgehalt auf, der von dem des auf anderem Wege gewonnenen Salzes $C_9H_{13}O_3Ag$ wenig abweicht.

Durch Auslaugen des Rückstandes mit heißem Wasser konnte eine größere Quantität Silbersalz erhalten werden, das wie das direkt erhaltene durchschnittlich um 1% in seinem Silbergehalt vom theoretischen Wert für $C_9H_{13}O_3Ag$ abweicht. Dieser beträgt 38·95% Ag (siebe oben); für das Salz $C_9H_{12}O_4Ag_2$ einer zweibasischen Säure beträgt er 53·97%.

Es hatte sich also nur Silberoxyd mit der Säure vereinigt und sich nicht die erwartete zweibasische Säure gebildet.

Eine Strukturformel, in der eine freie Aldehydgruppe vorkommt, kann daher nicht aufgestellt werden; gegen eine solche spricht übrigens auch schon die Beständigkeit der Säure gegen den Luftsauerstoff; sie kann wochenlang damit in Berührung sein, ohne daß sich ihre Zusammensetzung merklich ändert.

Die Struktur kann daher nur durch eine der unter *A* (siehe Einleitung) angegebenen Formeln wiedergegeben werden. Die Säure $C_9H_{14}O_3$ wäre dann ähnlich konstituiert wie die von Erlenmeyer jun. und von Erdmann dargestellte Benzallävulinsäure (ebenfalls von Erlenmeyer aus Lävulinsäure und Benzaldehyd in alkalischer Lösung erhalten) und sie wäre dementsprechend als Isobutyliden-Lävulinsäure zu bezeichnen [$(CH_3)_2$.CH.CH: = Isobutyliden].

Welche der drei unter *A* angegebenen Möglichkeiten des Zusammentrittes in unserem Falle vorliegt, das kann durch das Studium der durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entstandenen Körper gezeigt werden.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Die Säure, in überschüssiger wässeriger Soda gelöst, gibt mit $KMnO_4$ in der Kälte sofort einen Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat, eine Reaktion, die nach Baeyer auch für Körper mit doppelter Bindung charakteristisch ist. Da hiebei die Oxydation an den Kohlenstoffatomen mit der Doppelbindung angreift und weiterhin auch an der Carbonylgruppe, so werden als Endprodukte derselben Carbonsäuren entstehen

müssen, die je nach der Struktur der Isobutylidenlävulinsäure verschieden sein werden:

1. $CH{=}CH.CH(CH_3)_2$		CO_2 ⁞ $HOOC.CH(CH_3)_2$	
CO		$COOH$	
CH_2	wird geben	CH_2	
CH_2		CH_2	Kohlensäure, Bernsteinsäure,
$COOH$		$COOH$	Isobuttersäure.

2. CH_3		CH_3	
CO		$COOH$	
$C{=}CH.CH(CH_3)_2$	→	$COOH$ ⁞ $HOOC.CH(CH_3)_2$	
CH_2		CH_2	Essigsäure, Malonsäure,
$COOH$		$COOH$	Isobuttersäure.

3. CH_3	CH_3	
CO	$COOH$	Essigsäure,
CH_2	CO_2	Kohlensäure,
$C{=}CH.CH(CH_3)_2$	$COOH$ ⁞ $HOOC.CH(CH_3)_2$	Oxalsäure,
$COOH$	$COOH$	Isobuttersäure.

Die Lösung der Säure in Natriumcarbonat wurde mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, so lange noch Entfärbung und Bildung eines Niederschlages stattfand. Für 1·7 *g* Säure wurden so verbraucht 129 cm^3 einer gestellten Permanganatlösung, die 4 *g* in 100 cm^3 enthielt. Es entspricht dies 5·16 *g* $KMnO_4$. Bei Abgabe von 5O an ein Molekül $C_9H_{14}O_3$ sind theoretisch erforderlich 5·27 *g* $KMnO_4$.

Aus der vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrierten Flüssigkeit wurden die durch die Oxydation entstandenen Carbonsäuren durch Zusatz einer genügenden Menge Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und behufs Trennung derselben mit Wasserdampf destilliert, so lange die übergehende Flüssigkeit noch sauer reagierte.

Das Destillat wurde vorsichtig mit Ammoniak neutralisiert, der Überschuß desselben durch Kochen entfernt und noch warm mit Silbernitratlösung versetzt. Es fällt ein Niederschlag aus, der seiner Zusammensetzung nach als (iso-) buttersaures Silber aufzufassen ist:

I. 0·1676 *g* Substanz gaben 0·0930 *g* Ag.
II. 0·1661 *g* Substanz gaben 0·0925 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_7O_2.Ag$
	I.	II.	
Silber	55·49	55·69	55·39

Da bei weiterem Einengen der Lösung nur äußerst wenig Silbersalz mehr ausgeschieden wurde, erscheint die Gegenwart von Silberacetat, das in Wasser etwas löslicher ist (1:98), so ziemlich ausgeschlossen.

Die im Kolben zurückbleibende, die mit Wasserdämpfen nicht oder nur schwer flüchtigen Körper enthaltende Flüssigkeit wurde ausgeäthert und so direkt ein kristallinischer, etwas gelblich gefärbter Körper erhalten, der in Wasser und Alkohol löslich ist und durch Umkristallisieren aus letzterem farblos in kleinen Säulchen erhalten werden kann. Der Schmelzpunkt desselben liegt zwischen 179 bis 183°. Er kann somit unter den in Betracht kommenden Säuren: Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure, nur mit letzterer (Schmelzpunkt 182°) identisch sein; er hat auch, wenn er aus Wasser umkristallisiert und über Chlorcalcium gut getrocknet wird, denselben Schmelzpunkt; Oxalsäure, deren Schmelzpunkt von dem der Bernsteinsäure im trockenen Zustande nicht viel verschieden ist (wasserfreie Oxalsäure schmilzt bei 189°) kristallisiert aus Wasser mit $2H_2O$; diese Kristalle schmelzen dann bei 101°; deshalb kann der erhaltene Körper nicht Oxalsäure sein.

Die bei der Oxydation entstehenden Säuren sind also Isobuttersäure und Bernsteinsäure; dadurch ist gezeigt, daß die Isobutyliden-Lävulinsäure die unter 1 angeführte Konstitution hat:

$CH:CH.CH(CH_3)_2$
$\cdot$
CO
$\cdot$
CH_2
$\cdot$
CH_2
$\cdot$
$COOH$.

Daß bei der Oxydation tatsächlich auch CO_2 entsteht, ist aus dem Umstande zu schließen, daß beim Ansäuern mit Schwefelsäure nach beendeter Oxydation bedeutend stärkeres Aufbrausen stattfindet als nach der anfangs überschüssigen Sodamenge zu erwarten wäre.

Durch vorstehende Untersuchungen glaube ich die durch Kondensation von lävulinsaurem Natron mit Isobutyraldehyd in alkalischer Lösung entstandene Isobutyliden-Lävulinsäure einigermaßen charakterisiert und zur Aufklärung ihrer Konstitution beigetragen zu haben.

Ich erfülle zum Schlusse meiner Arbeit noch eine angenehme Pflicht, wenn ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Ad. Lieben, sowie auch Herrn Prof. C. Pomeranz für die Unterstützung und Förderung, welche sie dieser meiner Arbeit zu teil werden ließen, meinen tiefgefühlten Dank ausspreche.

Zur Kenntnis der Reaktionskinetik in Wasser-Alkoholgemischen

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Dezember 1904.)

A. Theoretische Einleitung.

Gewisse Beobachtungen, welche von Skraup[1] bei der Verseifung von Estern acetylierter Oxysäuren gemacht wurden und durch Untersuchungen, über die ich nächstens berichten werde, aufgeklärt werden sollen, machten die Beantwortung der Frage nötig, ob die Verseifung von Estern auch in absolut alkoholischer Natron- oder Kalilauge eine vollständig verlaufende Reaktion ist. Der Versuch ergab, daß dies in der Tat der Fall ist, wenn auch die Reaktionsgeschwindigkeit etwa tausendmal kleiner ist gegenüber der Verseifungsgeschwindigkeit in Wasser unter sonst gleichen Umständen.

Es bot nun die Untersuchung der Verseifungsgeschwindigkeit in verschiedenen Alkoholen ein gewisses Interesse, weil von Genarini[2] der Verlauf der Verseifung von Äthylacetat einerseits absolut alkoholischer Kalilauge als ein normaler, dem Gesetz der bimolekularen Reaktion gehorchend, die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch etwa fünfmal so groß gefunden wurde, als sie meine Untersuchung ergab. Andrerseits soll nach

---

[1] Monatshefte für Chemie, *14*, p. 470 (1893).

[2] Zeitschr. f. phys. Chem. *19*, 437 (1896).

Genarini die Verseifung in Methylalkohol nach kurzer Zeit wieder vollständig stillstehen und dann erst durch Wasserzusatz wieder in Gang treten. Ich dagegen habe gefunden, daß die Verseifung von Estern nicht nur in absolutem Äthylalkohol, sondern auch in absolutem Methylalkohol ein regelmäßig und vollständig verlaufender bimolekularer Vorgang ist. Nur ist die Geschwindigkeit der Verseifung in absolutem Methylalkohol ceteris paribus etwa der dritte Teil der Geschwindigkeit in absolutem Äthylalkohol. Daß Genarini eine zirka fünfmal größere Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung von Äthylacetat gefunden hatte als ich, hat aller Wahrscheinlichkeit nach seinen Grund darin, daß Genarini keinen getrockneten, sondern wasserhaltigen Äthylalkohol verwendet haben dürfte, wie durch die Ergebnisse meines Studiums über den Einfluß des Wassergehaltes der Alkohole auf die Geschwindigkeit der Verseifung wahrscheinlich wird.

Die Beobachtung jedoch, daß Methylalkohol mit der größeren, dem Wasser näherstehenden Dielektrizitätskonstante und der kleineren inneren Reibung ein Medium sein sollte, in dem die Verseifung langsamer vor sich gehen sollte als in Äthylalkohol, steht im direkten Widerspruch mit den Untersuchungen von Mentschutkin,[1] über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit, nach denen die Geschwindigkeit einer Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln mit dessen Dielektrizitätskonstante zunimmt und dessen innerer Reibung abnimmt.

Die Geschwindigkeit der Verseifung ist nach dem Massenwirkungsgesetz proportional der Konzentration der aktuellen Hydroxylionen. Da die Dissoziation in Medien von größerer Dielektrizitätskonstante und damit die Reaktionsgeschwindigkeit größer sein soll, haben wir es hier, da die Änderung der inneren Reibung im gleichen Sinne wirkt, mit einem Widerspruch gegen das Massenwirkungsgesetz und die elektrolytische Dissoziationstheorie zu tun, der sich jedoch, wie wir im weiteren sehen werden, als ein nur scheinbarer herausstellen wird. Daß es sich nicht um eine Zufälligkeit, sondern um eine

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. *1*, 611 (1887) und *6*, 41 (1890).

regelmäßige, wirkliche Abweichung von der Menschutkin'schen Regel handelt, zeigte die Tatsache, daß die Verseifung von Äthylacetat unter sonst gleichen Bedingungen in absolutem Propylalkohol schneller als in Äthylalkohol und die Verseifung in Amylalkohol wieder schneller als in Propylalkohol erfolgt.

Die gleiche Beobachtung, daß in *n*-Propylalkohol die Verseifung langsamer als in Isoamylalkohol erfolgt, hatten vor einiger Zeit auch Cajola und Cappelini[1] gemacht und wiesen darauf hin, daß ihre Beobachtungen nicht im Einklang stünden mit der elektrolytischen Dissoziationstheorie. Sie setzten die beobachteten Abweichungen auf Rechnung der spezifischen Natur des Lösungsmittels.

Es erschien mir deshalb der Versuch wünschenswert, durch systematisches Studium die hier obwaltenden Verhältnisse aufzuklären und womöglich mit der elektrolytischen Dissoziationstheorie in Einklang zu bringen.

Zu diesem Zwecke studierte ich den Einfluß des Wassergehaltes verschiedener Alkohole auf die Geschwindigkeit der Verseifung. Hiebei kam ich zu dem interessanten Resultat, daß Wasserzusatz bei Methylalkohol von relativ geringem Einfluß ist, ein solcher zu Äthylalkohol jedoch ein rasches Ansteigen der Geschwindigkeitskonstante bewirkt. In Propylalkohol macht sich der Wassereinfluß noch stärker bemerkbar. Bei Amylalkohol mußte die Untersuchung des Einflusses des Wassergehaltes unterbleiben, da es nicht möglich ist, geeignete homogene wasserhaltige amylalkoholische Natriumhydratlösungen herzustellen.

Trägt man die besprochenen Verhältnisse in einem Diagramm auf, wie es die umstehende Figur 1 veranschaulicht, in dem die Zusammensetzung der als Lösungsmittel angewandten Alkohol-Wassergemische in Volumprozenten des Alkohols als Abszissen, die Reaktionsgeschwindigkeiten als Ordinaten eingetragen sind, so verläuft die Kurve, die die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wassergehalt des betreffenden Alkohols darstellt, für Methylalkohol in ihrem ersten Teil

[1] Gaz. chim. ital. 30. I., 233—40, 31. III. (1899) und Chem. Zentralbl., 1900, I., 955.



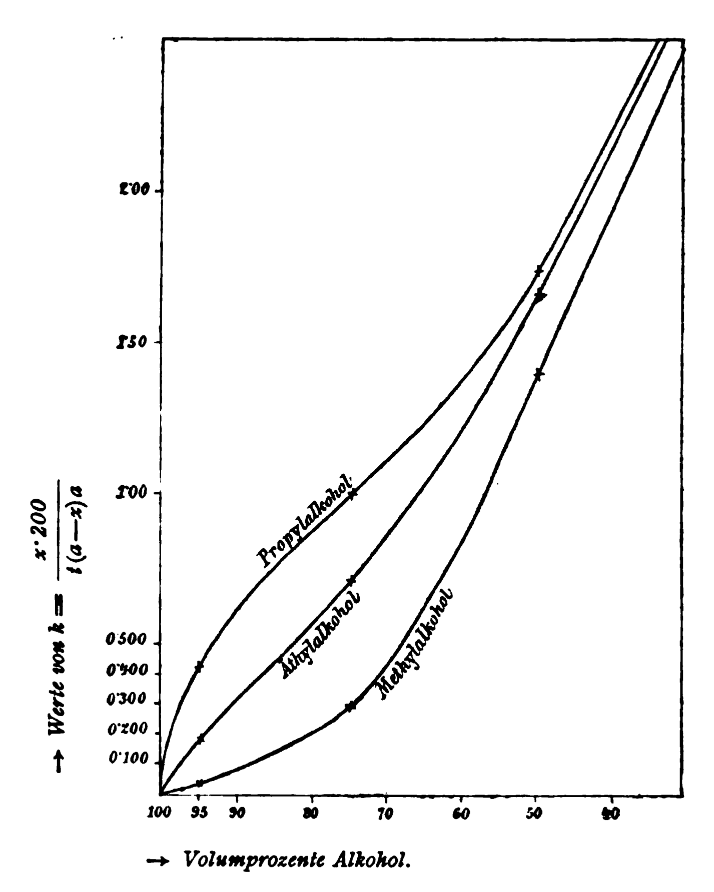


Fig. 1.

asymptotisch zur Abszissenachse; bei Propylalkohol verläuft sie anfangs fast parallel zur Ordinatenachse, während sie beim Äthylalkohol in der Mitte zwischen beiden erstbesprochenen liegt.

Es besagt dies eben, daß Zunahme des Wassergehaltes bei Methylalkohol anfangs nur von geringem Einfluß ist, während schon geringer Wasserzusatz bei Äthylalkohol und in noch stärkerem Maße bei Propylalkohol die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. In noch stärkerem Maße dürfte Wasserzusatz bei Amylalkohol von Einfluß sein, wenn es möglich wäre, homogene Amylalkohol-Wassergemische herzustellen.

Durch diese Erscheinung läßt sich der Umstand, daß Lösungen von Natriumhydroxyd in höheren Alkoholen eine schnellere verseifende Wirkung zeigen, trotzdem ihnen ein geringeres Dissoziationsvermögen zukommt, mit der elektrolytischen Dissoziationstheorie in Einklang bringen mit Hilfe folgender Überlegungen:

Es ist äußerst schwer möglich, absolut wasserfreie Alkohole zu erhalten. Wir müssen annehmen, daß jeder der durch tagelanges Kochen über Ätzkalk entwässerte Alkohol noch geringe Mengen Wasser — rechnen wir hoch $0 \cdot 1\%$ — enthält. Es werden dann, während in Methylalkohol der Wassergehalt von verschwindendem Einfluß ist, die geringen Wassermengen bei Äthylalkohol eine solche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, die dem reinen absoluten Äthylalkohol zukommt und ceteris paribus, wie es die Theorie fordert, vielleicht kleiner ist als in reinem Methylalkohol, bewirken, daß die eigentlichen Verhältnisse durch den Wasserzusatz überkompensiert werden.

Der von Cajola und Cappelini vermutete spezifische Einfluß des Lösungsmittels besteht jedenfalls zu recht, in welchem Sinne jedoch sich derselbe bemerkbar macht, bleibt noch eine offene Frage.

Jedenfalls besteht in Lösungen von Natriumhydrat in Alkoholen ein Gleichgewicht zwischen Natrium-, Hydroxyl- und Alkoholationen (CH_3O', C_2H_5O' u. s. w.).

Die verschieden große Geschwindigkeit der Verseifung in den verschiedenen Alkoholen kann, sofern sie auf Rechnung der spezifischen Natur des Lösungsmittels gesetzt wird, ihren Grund nur in der verschieden starken Wirkung und verschiedenen Konzentration der betreffenden Alkoholationen haben. Da nun der Reihe nach Lösungen von Methylalkohol, Äthylalkohol und Propylalkohol immer rascher verseifen, so wäre es ja möglich, daß eben das Propylation C_3H_7O' stärker verseifend wirkt als das Äthylation C_2H_5O' und dieses wieder stärker als das Methylation CH_3O'.

Ob dies nun in der Tat statt hat, darüber konnte leicht das Studium der Verseifungsgeschwindigkeit von Auflösungen metallischen Natriums in den verschiedenen Alkoholen Auf-

schluß bringen. Es müssen auch Auflösungen metallischen Natriums in Propylalkohol schneller verseifen, als solche in Äthyl- und Methylalkohol. Dies war zwar in der Tat der Fall, allein man muß auch hier den Einfluß kleiner Wassermengen in Betracht ziehen, die, wie ich oben zeigte, möglicherweise die charakteristischen Erscheinungen bei der Verseifung durch Alkoholationen überkompensieren kann. Vergleicht man jedoch die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen metallischen Natriums in den verschiedenen Alkoholen mit der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen von Natriumhydroxyd in den verschiedenen Alkoholen, kann man sich von dieser Überkompensation frei machen.

Verseifen nämlich Methylat-, Äthylat-, Propylat- und Amylationen der Reihe nach immer schneller, so werden die Unterschiede in den Fällen, wo einmal mit einer Lösung von metallischem Natrium verseift wird, das andremal in einer Lösung von Natriumhydroxyd im gleichen Alkohol, immer geringer werden müssen, je höher der als Lösungsmittel verwandte Alkohol ist, da nur, was anzunehmen gestattet ist, immer in beiden Fällen die gleiche geringe Menge Wassers dem Alkohol anhaftet.

Der Versuch ergab jedoch das entgegengesetzte Resultat. Von je höherer Kohlenstoffzahl der Alkohol ist, desto relativ kleiner ist die Verseifungsgeschwindigkeit von Auflösungen metallischen Natriums im betreffenden Alkohol, im Vergleich zu dem Fall, wenn man statt metallischen Natriums Natriumhydroxyd anwendet.

Es ergibt der Versuch eben das, was die Theorie vorherrschen läßt und mit der allgemeinen Erfahrung im besten Einklang steht. Der Eintritt neuer Methylgruppen schwächt den elektronegativen Charakter der Alkoholationen.

Der Tatsache, daß Wasserzusatz einen immer stärkeren Einfluß ausübt, von je größerer Kohlenstoffanzahl der Alkohol ist, der als Medium der Verseifung dient, dürfte folgende Erklärung gerecht werden:

Jedenfalls besteht auch in Auflösungen von Natriumhydroxyd, in absolutem und wasserhaltigem, ein Gleichgewicht zwischen Hydroxylionen und Alkoholationen, ebenso

wie es Lobruy de Bruyn und Steger[1] sowie Tijmstra[2] für Lösungen von metallischem Natrium in den Alkoholen selbst von sehr hohem Wassergehalt annehmen. Je höher der Alkohol ist, wird bei Wasserzusatz, unter sonst gleichen Umständen, der schwächeren elektronegativen Natur des betreffenden Alkoholations entsprechend die Konzentration der letzteren gegenüber der Konzentration der Hydroxylionen zurücktreten. Berücksichtigt man, daß außerdem das Alkoholation von höherer Kohlenstoffzahl eine geringere Verseifungsgeschwindigkeit zeigt, ist leicht einzusehen, daß, je höher der Alkohol ist ceteris paribus, ein desto größerer Anteil an der Arbeit der Verseifung durch die rascher verseifenden Hydroxylionen übernommen wird. In unserem Fall ist die Verseifungsgeschwindigkeit abhängig von der algebraischen Summe der aktiven Masse der schnell verseifenden Hydroxylionen und langsamer verseifenden Alkoholationen. Wasser dürfte eben, als dem Methylalkohol näherstehend, mehr relativ langsamer verseifende Methylationen und in geringerer Konzentration schnell verseifende Hydroxylionen bestehen lassen, während sich durch Wasserzusatz bei Äthylalkohol und in noch stärkerem Maße beim Propylalkohol und höheren Alkoholen das Gleichgewicht auf die Seite der Hydroxylionen verschiebt.

Dieser Erklärung folgend, werden dann, wenn der Wasserzusatz stärker und damit die Konzentration der Alkoholationen unendlich klein geworden, gegenüber der der Hydroxylionen die besprochenen Verschiedenheiten verschwinden müssen.

Und in der Tat werden, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, von einer Zusammensetzung von zirka 50% Alkohol an die Unterschiede der Verseifungsgeschwindigkeit in den verschiedenen Alkoholen nur mehr gering.

Es dürfte also die Erscheinung, daß in höheren Alkoholen mit niedrigerer Dielektrizitätskonstante und höherer innerer Reibung die Esterverseifung schneller verläuft, lediglich auf den Einfluß geringer Wassermengen zurückzuführen und so der augenscheinliche Widerspruch dieser Verhältnisse mit

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, Bd. 49, p. 336 bis 340, 1904.

[2] Zeitschr. für physik. Chemie, Bd. 49, p. 345 bis 367, 1904.

der elektrolytischen Dissoziationstheorie als ein nur scheinbarer aufzufassen sein.

Bemerkt sei noch, daß die von Reicher[1] bei der Verseifung in wässeriger Lösung beobachteten Regelmäßigkeiten, das homologe Ester bei konstant erhaltener Säure um so langsamer verseift werden, je höher der Alkohol ist, von dem sie sich ableiten, immer mehr zu verschwinden scheinen, je konzentrierter der Alkohol wird, um einen Wert im 100prozentigen Alkohol zu erreichen, der für die verschiedenen Ester gleich zu sein scheint.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, auf eine Nutzanwendung für die Praxis der organischen Chemie, die sich aus vorliegenden Untersuchungen ergibt, hinzuweisen. Man ist gewöhnt, im allgemeinen zur Verseifung schwer löslicher Ester alkoholische Kali- oder Natronlauge zu verwenden und dessen Wirkung so als kräftigere anzusehen. Dem Vorteil der alkoholischen Natronlauge, in Wasser schwer lösliche Ester in Lösung zu bringen und so der Verseifung leichter zugänglich zu machen, steht der Nachteil der etwa 1000 mal langsameren Verseifung als in Wasser gegenüber. Es wird sich deshalb für Erreichung eines Reaktionsoptimums empfehlen, die Konzentration der alkoholischen Natronlauge bezüglich des Alkohols so zu wählen, daß eben nur die zur Lösung des Esters nötige Menge Alkohol vorhanden ist, um ein homogenes Medium herzustellen.

B. Experimenteller Teil.

1. Die Esterverseifung ist auch in absolut alkoholischer Natronlauge eine vollständig verlaufende Reaktion.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, bot den eigentlichen Angriffspunkt vorliegender Untersuchungen die Frage, ob die Verseifung von Äthylacetat und anderer Ester in alkoholischer Kalilauge eine vollständig verlaufende Reaktion oder ein umkehrbarer Vorgang ist. Vorversuche, die eine äußerst langsame Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung unter diesen Umständen ergaben, ließen letztere Annahme nicht gerade unmög-

[1] Liebig's Annalen, *232*, 111 (1886).

lich erscheinen. Um diese Frage zu entscheiden, machte ich zwei Parallelversuche, um das eventuell vorliegende Gleichgewicht von beiden Seiten her zu erreichen.

Je 20 *cm*³ $^1/_{10}$normale Ester- (Äthylacetat) und 20 *cm*³ $^1/_{10}$normale Natriumhydroxydlösung wurden in ausgedämpften Flaschen durch etwa 6 Tage bei 50° erhitzt.

Ebenso wurde 0·32 *g* entwässertes Natriumacetat in 40 *cm*³ absolutem Äthylalkohol etwa 8 Tage lang auf 50° erhitzt.

Nach dieser Zeit wurden beide Flüssigkeiten titriert. Sie reagierten sauer und verbrauchten 0·10 *cm*³ $^1/_{20}$normale Barytlösung.

Das gleiche Resultat ergaben analoge Versuche in Methyl- und Propylalkohol.

Aus den Versuchen geht deutlich hervor, daß die Esterverseifung in der Tat auch in alkoholischer Lösung eine vollständig verlaufende Reaktion ist, da sich ja im entgegengesetzten Falle hätte Ester aus Natriumacetat und Alkohol unter Bildung von Natriumhydroxyd hätte bilden müssen.

Die geringen Mengen Säure nach mehrtägigem Erhitzen dürfte auf Rechnung der Autoxydation des Alkohols zu setzen sein.

Die Langsamkeit der Reaktion in alkoholischer Lösung, die durch Vorversuche festgestellt worden war, machte es nun von Interesse, den quantitativen Verlauf der Verseifung in einigen Alkoholen in reinem wasserfreien und wasserhaltigem Zustande zu studieren, worüber im folgenden berichtet sei.

2. Allgemeine Methode zur Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Estern in Alkohol-Wassergemischen.

Die als Lösungsmittel verwendeten Alkohole wurden durch zirka 24stündiges Kochen über Ätzkalk am Rückflußkühler entwässert.

In auf diesem Wege gewonnenen absoluten Alkoholen löste ich nun Natriumhydroxyd auf, heberte vom ungelöst gebliebenen Natriumcarbonat ab und verdünnte die Lösung mit dem gleichen absoluten Alkohol, bis sie in Bezug auf Natriumhydroxyd $^1/_{10}$normal war. Um alkoholische Lösungen

von Natriumhydroxyd von verschiedenem Wassergehalt zu erhalten, verdünnte ich die absolut alkoholische Natronlauge mit wässeriger, gleichfalls $^1/_{10}$ normaler, aus metallischem Natrium hergestellter Natriumhydroxydlösung im gewünschten Verhältnis.

In ganz analoger Weise wurden $^1/_{10}$ normale Lösungen des zu verseifenden Esters, der stets frisch dargestellt und durch fraktionierte Destillation gereinigt worden war, von verschiedenem, jedoch dem der verschiedenen Natriumhydroxydlösungen korrespondierenden Wassergehalt bereitet.

Es waren dies stets Lösungen von 5, 25 und 50% Wasser beziehungsweise 100, 95, 75 und 50% Alkohol.

Die beiden Lösungen, $^1/_{10}$ normale Ester- und $^1/_{10}$ normale Natriumhydroxydlösung, beide natürlich von gleicher Zusammensetzung bezüglich Wasser und Alkohol, wurden in einem Thermostaten vorgewärmt und dann in einem ausgedämpften, vorgewärmten Kolben vom Inhalt zirka 100 cm^3, der durch einen gut passenden Korkpfropfen verschlossen war, je 50, 40 oder 30 cm^3 der beiden Lösungen vermischt, so daß das Reaktionsgemisch in Bezug auf Ester und Natriumhydroxyd $^1/_{20}$ normal war. Gleich nach dem Vermischen und dann in bestimmten, der Reaktionsgeschwindigkeit in den einzelnen Fällen angepaßten Zeitintervallen wurden je 10 cm^3 des Reaktionsgemisches herauspipettiert und in 10 cm^3 einer $^1/_{20}$ normalen Salzsäurelösung einfließen gelassen, um die Reaktionsgeschwindigkeit mit der abgelesenen Zeit zum Stillstande zu bringen; sodann wurde mit $^1/_{20}$ normaler Barymhydroxydlösung unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator zurücktitriert.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Abschnitten in Tabellen übersichtlich zusammengestellt, in denen in der ersten Reihe die Zeit in Minuten eingetragen ist. Die zweite Reihe gibt die Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Baryumhydroxydlösung an, der es zur Neutralisation eines Gemisches von 10 cm^3 $^1/_{20}$ normaler Salzsäure und 10 cm^3 des Reaktionsgemisches zur in der gleichen Horizontalzeile eingetragenen Zeit bedarf.

Der Titer gibt zugleich die zu dieser Zeit t umgesetzte Menge Natriumhydroxyd oder Ester (x) an, wenn zur Zeit

Null der Titer 0·00 cm^3 beträgt. Wird zur Zeit Null jedoch etwas Baryumhydroxydlösung zur Neutralisation verbraucht, muß man die Anzahl der Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Baryumhydroxydlösung von dem in der zweiten Reihe verzeichneten Titer subtrahieren, um die zur Zeit t umgesetzte Menge x Ester oder Natriumhydroxyd zu erhalten. Dieselbe ist in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Baryumhydroxydlösung in der dritten Vertikalreihe eingezeichnet.

Die vierte Vertikalreihe gibt die zur Zeit t nicht umgesetzte Menge $a-x$ an.

Da die Verseifung von Estern eine bimolekulare Reaktion ist und äquimolekulare Mengen der reagierenden Stoffe verwendet wurden, gilt die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k.(a-x)^2,$$

woraus durch Integration

$$k = \frac{x}{t(a-x)a}$$

folgt.

Da die Werte von x, a und $a-x$ in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung angegeben sind und je 10 cm^3 des Reaktionsgemisches für die einzelnen Messungen verwendet wurden, so müssen wir, um k auf unser übliches Maß, d. i. Gramm-Molekeln pro Liter zu reduzieren, mit 20×10 multiplizieren, so daß die Konstante

$$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$$

wird.

Dieser für vergleichende Geschwindigkeitsmessungen charakteristische Wert ist in der letzten Vertikalspalte der Tabellen verzeichnet.

3. Die Verseifung von Essigsäureestern verschiedener Alkohole in Methylalkohol-Wassergemischen.

Die Versuche erfolgten nach der im vorhergehenden beschriebenen Methode und seien im folgenden in tabellarischer Übersicht mitgeteilt.

a) Verseifung von Methylacetat in Methylalkohol-Wassergemischen.

1. Zusammensetzung des Lösungsmittels: 50% Alkohol + 50% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
0·0	0·7	—	9·3	—
8·2	5·05	4·35	4·95	2·30
13·4	6·00	5·30	4·00	2·13
21·7	6·95	6·25	3·05	2·03
33·9	7·80	7·10	2·20	2·05
54·7	8·50	7·80	1·50	2·09

2. Zusammensetzung des Lösungsmittels: 75% Alkohol + 25% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)x}$
0·0	0·00		10·0	—
9·0	1·15		8·85	0·289
20·0	2·30		7·7	0·299
33·0	3·30		6·7	0·298
46·0	4·20		5·8	0·345
66·5	5·00		5·0	0·301
101·0	6·10		3·9	0·310
140·0	6·85		3·15	0·311
173·0	7·25		2·75	0·304

3. Zusammensetzung des Lösungsmittels: 95% Alkohol + 5% Wasser.

<table>
<tr><th>Zeit in Minuten</th><th>Titer in Kubikzentimeter 1/20 normaler Lösung</th><th>Umgesetzte Menge x</th><th>Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$</th><th>$k = \frac{x.200}{t(a-x)x}$</th></tr>
<tr><td>0·0</td><td colspan="2">0·00</td><td>10·0</td><td>—</td></tr>
<tr><td>113</td><td colspan="2">1·10</td><td>8·90</td><td>0·0219</td></tr>
<tr><td>200</td><td colspan="2">1·90</td><td>8·10</td><td>0·0235</td></tr>
<tr><td>349</td><td colspan="2">2·90</td><td>7·10</td><td>0·0234</td></tr>
<tr><td>535</td><td colspan="2">3·80</td><td>6·20</td><td>0·0229</td></tr>
<tr><td>790</td><td colspan="2">4·60</td><td>5·40</td><td>0·0216</td></tr>
</table>

4. Zusammensetzung des Lösungsmittels: 100% Alkohol + 0% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter 1/20 normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
		a		
0·0	0·10	0·00	9·90	—
1020	1·00	0·90	9·00	0·00198
1629	1·40	1·30	8·60	0·00187
2447	2·00	1·90	8·00	0·00197
3056	2·40	2·30	7·60	0·00200
3964	2·80	2·70	7·20	0·00192
4512	3·15	3·05	6·85	0·00196
5356	3·60	3·50	6·40	0·00206

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
		β		
0·0	0·20	0·00	9·80	—
954	1·10	1·00	9·00	0·00237
1508	1·60	1·40	8·60	0·00220
2381	2·30	2·10	7·90	0·00228
3940	3·20	3·00	6·80	0·00229
5486	3·75	3·55	6·25	0·00211
7220	4·30	4·10	5·70	0·00203

b) Verseifung von Äthylacetat in Methylalkohol-Wasser-gemischen.

1. Zusammensetzung des Lösungsmittels: 50% Alkohol + 50% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
		α		
0·0	0·0		10·0	—
2·0	1·10		8·9	1·24
5·2	2·45		7·55	1·25
10·0	4·05		5·95	1·36
17·0	5·30		4·70	1·33
27·0	6·40		3·60	1·32
43·0	7·40		2·60	1·32
62·0	8·00		2·00	1·29

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
β				
0·0	0·00		10·0	—
13·0	4·65		5·35	1·34
22·5	6·00		4·00	1·33
37·0	7·00		3·00	1·29

2. Zusammensetzung des Lösungsmittels: 75% Alkohol + 25% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
0·0	0·00		10·00	—
14·5	1·30		8·70	0·206
25·5	2·30		7·70	0·204
39·5	3·15		6·85	0·234
59·5	4·20		5·80	0·243
84·5	5 00		5·00	0·237
119·5	5·90		4·10	0·242

3. Zusammensetzung des Lösungsmittels: 95% Alkohol + 5% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung / Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
0·0	0·00	10·00	—
76	1·00	9·00	0·0291
139	1·70	8·30	0·0295
201	2·20	7·80	0·0281
352	3·30	6·70	0·0280
532	4·20	5·81	0·0272
695	4·90	5·10	0·0283

4. Zusammensetzung des Lösungsmittels: 100% Alkohol + 0% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(x-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
0·0	0·10	0·00	9·90	—
955	0·95	0·85	9·05	0·00199
1509	1·45	1·35	8·65	0·00199
2782	2·05	1·95	7·95	0·00208
3932	2·95	2·85	7·05	0·00207
5471	3·45	3·35	6·55	0·00190
7210	4·10	4·00	5·90	0·00190

c) Verseifung von Propylacetat in Methylalkohol-Wassergemischen.

1. Zusammensetzung des Lösungsmittels: 50% Alkohol + 50% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
		α		
0·0	0·60	0·00	9·40	—
3·2	2·05	1·45	7·95	1·21
7·8	3·55	2·95	6·45	1·23
14·8	4·93	4·33	5·07	1·22
21·7	5·83	5·23	4·17	1·23
33·7	6·73	6·13	3·27	1·18
		β		
0·0	0·00		10·00	—
2·7	1·40		8·60	1·20
7·0	3·00		7·00	1·22
14·1	4·65		5·35	1·23
24·5	5·95		4·05	1·20
40·5	6·95		3·.5	1·13

2. Zusammensetzung des Lösungsmittels: 75% Alkohol + 25% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x}{t\,(a-x)\,a}$
		α		
0·0	0·25	0·00	9·75	—
18·8	1·98	1·73	8·02	0·235
37·4	3·15	2·90	6·85	0·232
55·8	4·10	3·85	5·90	0·240
77·3	4·90	4·65	5·10	0·242
96·0	5·60	5·35	4·40	0·239
		β		
0·0	0·00		10·00	—
42·5	3·20		6·80	0·222
87·5	5·05		4·95	0·233
152·5	6·34		3·66	0·228

3. Zusammensetzung des Lösungsmittels: 95% Alkohol + 5% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x}{t\,(a-x)\,a}$
0·0	0·00		10·00	—
79·0	1·00		9·00	0·0282
212·0	2·30		7·70	0·0282
422·0	3·70		6·30	0·0278
559·0	4·35		5·65	0·0276

d) Verseifung von Propylester in absolutem Methylalkohol.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
0·0	0·15	0·00	9·85	—
1310	1·45	1·30	8·55	0·00236
2907	2·60	2·45	7·40	0·00232
4221	3·50	3·35	6·50	0·00248

e) Verseifung von Amylacetat in absolutem Methylalkohol.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
0·0	0·00		10·00	—
3061	2·42		7·58	0·00210
5941	3·90		6·12	0·00215
9031	4·78		5·22	0·00203

Wie aus den mitgeteilten Tabellen ersichtlich ist, verläuft die Reaktion bimolekular, die Werte von k sind für diese Reaktionsanordnung von recht guter Konstanz. Nur in verdünnten Alkoholen, etwa 50prozentigem, nimmt die Konstante ein wenig gegen Ende der Reaktion ab. Bei allen drei untersuchten Estern, Methyl-, Äthyl- und Propylacetat bemerken wir den ganzen analogen Einfluß des Wassergehaltes des Lösungsmittels, Methylalkohol, auf die Verseifungsgeschwindigkeit. Wasserzusatz wirkt anfangs nur relativ wenig beschleunigend

auf die Verseifungsgeschwindigkeit; erst größere Wassermengen bewirken ein Ansteigen derselben.

Vergleichen wir die in beistehender Figur 2 als 1, 2 und 3 eingezeichneten Kurven der Abhängigkeit der Reaktions-

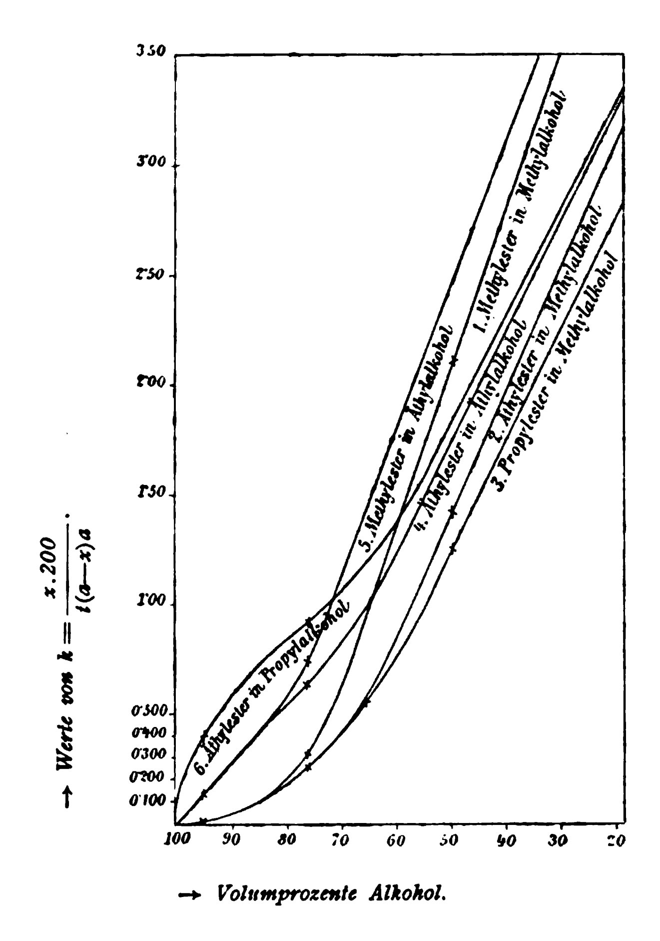


Fig. 2.

geschwindigkeit vom Wassergehalt des Methylalkohols, für Methyl-, Äthyl- und Propylacetat, so sehen wir, daß die von Reicher beobachtete Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Kohlenstoffzahl des Esters auch in 50prozentigem Alkohol noch deutlich bemerkbar ist, während sie in

75prozentigem Alkohol schon bedeutend kleiner werden. In 95prozentigem ist die Verseifung für verschiedene Ester nahezu gleich. Das gleiche ist in 100prozentigem reinem Methylalkohol der Fall. Propyl-, Äthyl-, Methyl- und auch das zum Vergleich herangezogene Amylacetat werden gleich rasch verseift. Die Werte der Konstanten schwanken zwischen 0·0020 und 0·0023; sie sind also, da diese geringen Schwankungen keine Regelmäßigkeit zeigen, innerhalb der Versuchsfehler als gleich anzusehen. Eine Erklärung für diese Erscheinung vermag ich bisher nicht zu geben.

Bemerken möchte ich hier nur, daß die Ester stets frisch hergestellt wurden, da ich die Beobachtung gemacht hatte, daß Ester, die längere Zeit stehen, selbst wenn sie fraktioniert wurden, langsamer verseift werden als frisch hergestellte und destillierte. Ein solcher Fall ist bei der Verseifung von Methylacetat in absolutem Methylalkohol mitgeteilt unter *a* 5 *α* und *β*. Der erste Versuch *α* wurde mit einem von Kahlbaum bezogenen und destillierten Ester, der letztere mit einem frisch hergestellten Ester ausgeführt. Im ersten Falle ist die Konstante im Durchschnitt 0·0019, im zweiten 0·0022. Die Verseifung erfolgt also mit frisch hergestelltem Ester schneller. Einen noch in die Augen springenderen Fall beobachtete ich bei der Verseifung von Propylacetat. Der in den voranstehenden Tabellen mitgeteilte Wert von k wurde durch Verseifung von frisch dargestelltem Ester abgeleitet zu 0·0023.

Als ein mehrere Jahre in der Institutssammlung befindlicher Ester nach dem Ausfraktionieren verwendet wurde, erhielt ich folgendes Resultat:

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{200 . x}{t(a-x)a}$
0·0	0·50	0·00	9·50	—
5681	3·10	2·60	6·90	0·00140
8596	4·18	3·68	5·82	0·00155

Die Verseifung ging etwa ein halbmal langsamer als bei Anwendung reinen, frisch hergestellten Esters vor sich. Doch macht sich dieser Einfluß der »Vorgeschichte« des angewandten Esters nur in rein alkoholischer Lösung bemerkbar und verschwindet mit steigendem Wassergehalt des Lösungsmittels.

4. Die Verseifung von Äthyl- und Methylacetat in Äthylalkohol-Wassergemischen.

Die nach oben mitgeteilter Methode gewonnenen Versuchsergebnisse sind im folgenden tabellarisch mitgeteilt.

a) Verseifung von Äthylacetat in Äthylalkohol-Wassergemischen.

1. Zusammensetzung des Lösungsmittels:
50% Alkohol + 50% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
		a		
0·0	0·30	0·00	9·70	—
2·0	1·70	1·40	8·30	1·74
12·0	5·00	4·70	5·00	1·62
34·0	7·20	6·96	2·80	1·50

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter 1/20 normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
		β		
0·0	0·30	0·00	0·00	—
7·0	3·45	3·45	6·25	1·63
12·0	5·05	4·75	4·95	1·65
17·0	5·95	5·65	4·05	1·69
23·5	6·55	6·25	3·45	1·59
37·0	7·40	7·10	2·60	1·52

2. Zusammensetzung des Lösungsmittels: 75% Alkohol + 25% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter 1/20 normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
0·0	0·50	0·00	9·50	—
3·0	1·30	0·80	8·70	0·661
8·0	2·40	1·90	7·60	0·658
17·0	3·80	3·30	6·20	0·659
40·0	5·90	5·40	4·10	0·693
62·0	6·80	6·30	3·20	0·669

3. Zusammensetzung des Lösungsmittels: 95% Alkohol + 5% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k=\frac{x.200}{t(a-x)a}$
0·0	0·20	0·00	9·80	—
5·9	0·60	0·40	9·40	0·147
22·2	1·40	1·20	8·60	0·128
37·7	2·15	1·95	7·85	0·134
58·2	2·95	2·75	7·05	0·137
78·2	3·50	3·30	6·50	0·133
98·2	4·10	3·90	5·90	0·137
116·7	4·53	4·33	5·47	0·138

4. Zusammensetzung des Lösungsmittels: 100% Alkohol + 0% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k=\frac{x.200}{t(a-x)a}$
0·0	0·10	0·00	9·90	—
192	0·76	0·66	9·34	0·00727
646	2·00	1·90	8·10	0·00734
1511	3·80	3·70	6·30	0·00786
2122	4·50	4·40	5·60	0·00751
2865	5·25	5·15	4·75	0·00766

b) Verseifung von Methylacetat in Äthylalkohol-Wassergemischen.

1. Zusammensetzung des Lösungsmittels: 50% Alkohol + 50% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter 1/20 normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
		α		
0·0	0·50	0·00	9·50	—
2·3	2·90	2·40	7·10	3·09
5·2	4·15	3·65	5·85	2·53
10·4	5·35	4·85	4·65	2·11
17·3	6·20	5·70	3·80	1·87
28·7	7·00	6·50	3·00	1·59
		β		
0·0	0·55	0·00	9·45	—
2·0	2·55	2·00	7·45	2·84
5·0	4·10	3·55	5·90	2·55
9·6	5·10	4·55	4·90	2·05
15·9	6·05	5·00	3·95	1·85
24·5	6·80	6·25	3·20	1·68
39·9	7·50	6·95	2·50	1·47
		γ		
0·0	1·50	0·00	8·50	—
3·7	4·10	2·60	5·90	2·80
9·3	5·50	4·00	4·50	2·25
15·3	6·20	4·70	3·80	1·90
25·3	6·88	5·38	3·12	1·60
41·3	7·55	6·05	2·45	1·44
59·3	7·90	6·40	2·10	1·21
83·8	8·25	7·75	1·75	1·24

2. Zusammensetzung des Lösungsmittels: 75% Alkohol + 25% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
		α		
0·0	0·60	0·00	9·40	—
12·1	3·50	2·90	6·50	0·785
17·0	4·20	3·60	5·80	0·777
24·9	4·90	4·30	5·10	0·721
46·0	6·10	5·50	3·90	0·651
64·7	6·75	6·15	3·25	0·610
		β		
0·0	0·40	0·00	9·60	—
9·9	2·83	2·03	7·17	0·747
13·8	3·65	3·25	6·35	0·772
21·7	4·60	4·20	5·40	0·746
29·1	5·20	4·80	4·80	0·714
40·0	5·80	5·40	4·20	0·639
56·5	6·40	6·00	3·60	0·620
87·5	7·30	6·90	2·70	0·609

3. Zusammensetzung des Lösungsmittels: 95% Alkohol + 5% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
0·0	0·00		10·00	—
21·0	1·55		8·45	0·175
36·0	2·35		7·65	0·175
62·5	3·40		6·60	0·165
91·5	4·40		5·60	0·172
120·0	5·00		5·00	0·166
150·5	5·50		4·50	0·162
175·5	5·95		4·05	0·168

4. Zusammensetzung des Lösungsmittels: 100% Alkohol + 0% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
		α		
0·0	0·40	0·00	9·60	—
235	1·00	0·60	9·00	0·00630
395	1·30	0·90	8·70	0·00583
655	1·73	1·33	8·27	0·00547
935	2·37	1·97	7·63	0·00612
		β		
0·0	0·00		10·00	—
989	2·15		7·85	0·00554
1575	3·00		7·00	0·00546
2551	3·95		6·05	0·00512
4089	5·20		4·80	0·00530

c) Verseifung von Propylacetat in absolutem Äthylalkohol.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
0·0	0·30	0·00	9·70	—
470	1·55	1·25	8·45	0·00649
1420	3·15	2·85	6·85	0·00604
2481	5·05	4·75	4·95	0·00619

d) **Verseifung von Amylacetat in absolutem Äthylalkohol.**

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^{1}/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
0·0	0·00		10·00	—
1160	2·85		7·15	0·00687
2617	4·55		5·45	0·00638
4160	5·85		4·15	0·00678
4521	6·00		4·00	0·00664
5957	6·75		3·25	0·00694

Aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen ist ersichtlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung von Äthylacetat in Äthylalkohol auch in 75- und 50prozentigem Alkohol konstante Werte zeigt, während dies bei der Verseifung von Methylacetat nicht der Fall ist. Hier nehmen die Konstanten während des Verlaufes der Reaktion ab. Es wirkt jedenfalls hier der durch Verseifung entstandene Methylalkohol hemmend ein, indem die Zusammensetzung und Konzentration des Lösungsmittels hiebei geändert wird. In 95- und 100prozentigem Alkohol erhält man jedoch auch bei der Verseifung von Methylacetat konstante Werte.

Die aus den in obenstehenden Tabellen mitgeteilten Versuchen sich ergebende Abhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit von Methyl- beziehungsweise Äthylacetat von dem Wassergehalt des als Lösungsmittel wirkenden Äthylalkohols sind in Fig. 2 als Kurven 4 und 5 eingezeichnet. Man sieht, daß mit Wasserzusatz zum Lösungsmittel die Reaktionsgeschwindigkeit viel rascher steigt, als dies beim Melhylalkohol der Fall ist.

Auch hier in Äthylalkohol scheint der Unterschied der Verseifungsgeschwindigkeit verschiedener Ester mit steigendem Alkoholgehalt zu verschwinden; ebenso wie wir dies in Methylalkohol beobachteten. Denn es gaben auch Propyl- und Amylacetat annähernd gleiche Werte der Verseifungsgeschwindigkeit

wie Methylacetat. Nur Äthylacetat gibt einen kleineren Wert von 0·0054 im Durchschnitt, was vielleicht gleichfalls darauf zurückzuführen ist, daß das eine Reaktionsprodukt, Äthylalkohol, zugleich Lösungsmittel ist. Die Geschwindigkeit der Verseifung in entwässertem Äthylalkohol ist gegenüber der Verseifungsgeschwindigkeit der gleichen Ester in unter gleichen Bedingungen entwässertem Methylalkohol etwa das doppelte.

5. Verseifung von Äthylacetat in *n*-Propylalkohol-Wassergemischen.

1. Zusammensetzung des Lösungsmittels: 50% Alkohol + 50% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
		α		
0·0	0·50	0·00	9·50	—
3·3	2·40	1·90	7·60	1·59
7·8	4·00	3·50	6·00	1·57
15·5	5·35	4·85	4·65	1·42
25·3	6·25	5·75	3·75	1·27
38·8	7·00	6·50	3·00	1·18
84·0	7·90	7·40	2·10	0·88
		β		
0·0	0·20	0·00	9·80	—
3·0	2·15	1·95	7·85	1·69
7·0	3·50	3·30	6·50	1·48
14·0	5·00	4·80	5·00	1·48
24·5	6·00	5·80	4·00	1·28
39·5	6·60	6·40	3·40	0·97

2. Zusammensetzung des Lösungsmittels: 75% Alkohol + 25% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter 1/20 normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
		α		
0·0	0·20	0·00	9·80	—
3·3	1·50	1·30	8·50	0·94
9·0	2·80	2·60	7·20	0·82
18·0	4·10	3·90	5·90	0·75
29·5	5·00	4·80	5·00	0·66
47·3	6·00	5·80	4·00	0·62
		β		
0·0	0·30	0·00	9·70	—
8·4	3·15	2·85	6·85	1·020
14·9	4·22	3·92	5·78	0·940
27·4	5·45	5·15	4·55	0·840
53·4	6·60	6·30	3·40	0·750
89·4	7·40	7·10	2·60	0·630

3. Zusammensetzung des Lösungsmittels: 95% Alkohol + 5% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter 1/20 normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
0·0	0·30	0·00	9·70	—
39·9	4·90	4·60	5·10	0·465
60·5	5·90	5·60	4·10	0·469
86·0	6·40	6·10	3·60	0·406
121·5	7·20	6·90	2·80	0·420
158·5	7·70	7·40	2·30	0·417
191·0	8·15	7·85	1·85	0·457

4. Zusammensetzung des Lösungsmittels:
100% Alkohol + 0% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
0·0	0·30	0·00	9·70	—
63	0·95	0·65	9·05	0·0235
167	1·65	1·35	8·35	0·0200
311	2·60	2·30	7·40	0·0206
458	3·40	3·10	6·60	0·0210

Die hier mitgeteilten Versuchsergebnisse zeigen, daß in verdünnteren Propylalkoholen (75% und 10%) die Konstanten der Verseifung während der Reaktion noch mehr abnehmen, als dies beim Äthylalkohol der Fall ist. Es wird eben bei Propylalkohol, bei dem der Wassergehalt schon in geringer Konzentration, wie wir sehen, so enormen Einfluß ausübt, der durch die Reaktion gebildete Äthylalkohol die Zusammensetzung des Lösungsmittels stets ändernd, die Geschwindigkeit der Reaktion in ihrem Verlaufe verlangsamen.

Die Kurve 6 zeigt in Fig. 2 die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung von Äthylacetat vom Wassergehalt des als Lösungsmittel fungierenden Propylalkohols. Wir sehen, daß durch geringen Wasserzusatz die Reaktionsgeschwindigkeit schon beträchtlich erhöht wird, und zwar in stärkerem Maße als es bei Äthylalkohol der Fall ist. Von einem Wassergehalt von 25% an wird der Einfluß des Wasserzusatzes wieder geringer und nähert sich den Verhältnissen, wie sie in diesem Intervall beim Äthylalkohol herrschen. In 100prozentigem Propylalkohol ist die Geschwindigkeit zirka viermal schneller als in auf gleiche Weise entwässertem Äthylalkohol und zirka zehnmal schneller als in Methylalkohol.

6. Verseifung von Äthylacetat in absolutem Isoamylalkohol.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
0·0	0·00		10·00	—
75	3·00		7·00	0·114
167	4·80		5·20	0·114
416	7·10		2·90	0·118

Die Verseifungsgeschwindigkeit in über destilliertem Kalk entwässertem Amylalkohol ist etwa fünfmal schneller als in Propylalkohol unter sonst gleichen Umständen.

Die Untersuchung des Wassereinflusses mußte unterbleiben, da es zwar gelingt, Esterlösungen in wasserhaltigem Amylalkohol herzustellen, nicht aber solche von Natriumhydroxyd. Dieses »salzt« nämlich das Wasser aus, daß man inhomogene Lösungen erhält, mit denen keine vergleichbaren Resultate zu erhalten sind.

7. Verseifung von Äthylacetat durch Auflösungen von metallischem Natrium in verschiedenen Alkoholen.

Die Methode der Untersuchung war ganz die gleiche, wie sie eingangs beschrieben worden war, nur wurde statt der Auflösung von Natriumhydroxyd in dem betreffenden Alkohol eine solche von metallischem Natrium in demselben angewendet. Es wurde ein frisch blank geschnittenes Stück Natrium in dem gleichen Alkohol gelöst, der früher, durch Kochen mit Kalk entwässert, zur Messung der Verseifungsgeschwindigkeit mit Natriumhydroxydlösung verwendet worden war und verdünnt bis die Lösung in Bezug auf Natrium $^1/_{10}$ normal war.

Mit dieser Lösung wurde eine $^1/_{10}$ normale Äthylacetatlösung im entsprechenden Alkohol verseift und die Konstante

der Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt. Die Versuchsresultate sind die folgenden:

Verseifung von Äthylacetat durch Natriummethylat in absolutem Methylalkohol.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
0·0	0·00		10·00	—
940	0·70		9·30	0·00160
1507	1·10		8 90	0·00164
2391	1·70		8·30	0·00171

Wert der Verseifungsgeschwindigkeit mit NaOH: 0·00200.

Verseifung von Äthylacetat durch Natriumäthylat in absolutem Äthylalkohol.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
0·0	0·20	0·00	9·80	—
395	0·65	0·45	9·35	0·00248
1362	1·40	1·20	8·60	0·00209
2791	2·40	2·20	7·60	0·00211
3343	2·80	2·60	7·20	0·00222
4243	3·25	3·05	6·75	0·00217

Wert der Verseifungsgeschwindigkeit mit NaOH: 0·00540.

Verseifung von Äthylacetat durch Natriumpropylat in absolutem Propylalkohol.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
0·0	0·20	0·00	9·80	—
395	0·80	0·60	9·20	0·00436
485	1·05	0·85	8·95	0·00400
1394	2·35	2·15	7·65	0·00413
1964	3·12	2·92	6·88	0·00422
3074	4·10	3·90	5·90	0·00439

Wert der Verseifungsgeschwindigkeit mit NaOH: 0·0200.

Verseifung von Äthylacetat durch Natriumamylat in absolutem Isoamylalkohol.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge x	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x.200}{t(a-x)a}$
0·0	0·00		10·5	—
78	1·30		9·2	0·0345
105	1·60		8·9	0·0338
327	3·70		6·8	0·0316

Wert der Verseifungsgeschwindigkeit mit NaOH: 0·116.

Unter jeder Tabelle ist der Wert der Verseifungsgeschwindigkeit für die Verseifung durch Natriumhydroxyd im betreffenden Alkohol eingezeichnet. Man sieht deutlich, daß zwar

gleichfalls, je höher der Alkohol ist, Auflösungen metallischen Natriums rascher verseifen. Es werden jedoch die Verseifungsgeschwindigkeiten von Auflösungen metallischen Natriums immer kleiner, je höher der Alkohol ist, wenn man sie mit den korrespondierenden Werten für Verseifung durch Auflösungen von Natriumhydroxyd vergleicht. Es ist also nicht der Einfluß des Alkoholations, der eine raschere Verseifung im betreffenden höheren Alkohol bewirkt, da dieser gerade im entgegengesetzten Sinne wirkt.

Zur Kenntnis der Reaktionskinetik in heterogenen Systemen.

Die Verseifung im inhomogenen System

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Dezember 1904.)

In neuerer Zeit wurde öfter darauf hingewiesen, daß es nicht zulässig sei, in heterogenen Systemen aus der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit, beziehungsweise der daraus berechneten Reaktionsordnung einen Schluß zu ziehen auf den Mechanismus der sich vollziehenden Reaktion.

Denn es sind meist Diffusionsvorgänge, also Vorgänge rein physikalischer Natur, welche die Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen chemischen System bestimmen, da nach Nernst[1] sich die eigentliche Reaktion nur in den Grenzschichten der beiden Phasen vollzieht.

Von den hieher gehörigen Fällen sind eigentlich nur die Gasreaktionen eingehender studiert worden, die entweder, wie z. B. die Spaltung des Antimon- oder Arsenwasserstoffs,[2] unter Abscheidung eines festen Stoffes verlaufen oder bei denen, wie es bei der Bildung von Schwefeltrioxyd aus Sauerstoff und Schwefel der Fall ist, der feste Stoff lediglich die Rolle eines Katalysators spielt.

---

[1] Zeitschrift für physik. Chemie, *47*, 52 bis 55.

[2] van 't Hoff, Vorles. über theoret. und physik. Chemie, I, 185 (1898).

Von den Reaktionen, die in einem Lösungsmittel unter Abscheidung eines festen Stoffes verlaufen, sind nur einige wenige in dieser Hinsicht studiert. Vor allem gehören hieher die von Schenk[1] beobachtete Abscheidung von hellrotem Schenk'schen Phosphor aus Phosphortribromid sowie die Spaltung von Dijodacetylen in Tetrajodacetylen und molekularen Kohlenstoff.[2]

Es zeigte sich, daß in diesen beiden Fällen die Reaktion monomolekular verläuft. Dieses Versuchsresultat ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, daß in diesen Fällen der Reaktionsverlauf durch Ermittlung der abgeschiedenen Menge festen Stoffes verfolgt wurde. Man mißt hier eben die Abscheidungsgeschwindigkeit, die ebenso, wie es bei der Auflösungsgeschwindigkeit der Fall ist, der gleichen Differentialgleichung folgen dürfte, wie sie für monomolekulare Reaktionen gilt: $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$.

Es war nun von Interesse, den umgekehrten Fall zu realisieren, wo ein fester oder ein tropfbar flüssiger Stoff A, selbst schwer löslich, mit einem zweiten, in Lösung befindlichen Stoff reagiert. Es wird dann die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Reaktionsordnung, falls der erste Stoff A nur genügend schwer löslich ist, lediglich durch die Auflösungsgeschwindigkeit bestimmt werden. Denn die eigentliche Reaktion zwischen den beiden Stoffen wird unendlich rasch verlaufen, falls der Stoff A in genügend feiner Verteilung im Lösungsmittel suspendiert ist und für gute Durchmischung gesorgt ist. Es wird eben die in einer unendlich kleinen Zeit dt aufgelöste Menge des Stoffes A sofort mit dem in Lösung befindlichen Stoff B reagieren, so daß in der Tat der Auflösungsvorgang die Reaktionsordnung bestimmen, die Reaktion also anscheinend monomolekular verlaufen wird, während die eigentlich zwischen den beiden Stoffen A und B sich vollziehende Vorgang von höherer Ordnung, in unserem Falle bimolekular sein kann.

---

[1] Schenk, Berichte der Deutschen chem. Ges., *36*, 2202 (1903).

[2] Schenk und Litzendorff, Berichte der Deutschen chem. Ges., *37*, 3453 (1904).

Dies trifft jedoch nur dann zu, wenn der erste Stoff A genügend schwer löslich ist, so daß bis gegen Ende der Reaktion ein inhomogenes System zu recht besteht. Ist der Stoff jedoch merklich löslich, so daß etwa schon, nachdem die Hälfte der beiden Stoffe umgesetzt ist, eine homogene Lösung eintritt, dann wird die Auflösungsgeschwindigkeit nur im Anfange der Reaktion superponieren, während im zweiten Teile der Reaktion ihr eigentlicher chemischer Mechanismus, in unserem Falle, wo zwei Stoffe miteinander reagieren, der der bimolekularen Reaktion zur Geltung kommen.

Als geeignete Belegbeispiele für die beiden besprochenen Fälle erwiesen sich das Studium der Verseifungsgeschwindigkeit des Benzoesäureäthylesters einerseits, des Essigsäureamylesters andrerseits mit wässeriger Natriumhydroxydlösung, also im inhomogenen Medium.

Wie zu erwarten war und der Versuch es bestätigte, verläuft die Verseifung dieser beiden Ester im homogenen System, z. B. in methyl- oder äthylalkoholischer Natriumhydroxydlösung bimolekular.

Verteilt man diese Ester durch gutes Schütteln zu einer feinen Emulsion in der Natriumhydroxydlösung, so daß die angreifbare Oberfläche der Esterteilchen möglichst groß ist, so folgt die Verseifung des Benzoesäureäthylesters fast über das gesamte Intervall der Reaktion dem Gesetze der monomolekularen Reaktion, während bei der Verseifung des Essigsäureamylesters im ersten Teile die Werte von k für eine monomolekulare Reaktion, im zweiten Teile für eine bimolekulare konstant sind.

Es folgt also, daß man aus der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit im inhomogenen System keinen Schluß auf den Mechanismus der Verseifung ziehen kann. Es gewinnt diese negative Beantwortung der Frage deshalb an besonderer Bedeutung, weil in jüngster Zeit von Fanto[1] die Behauptung aufgestellt worden war, daß die Verseifung der Triglyzeride mit wässeriger Natron- oder Kalilauge, also in inhomogener Lösung »praktisch quadrimolekular« verläuft. Auf Grund meiner

[1] Monatshefte für Chemie, 1904, 919.

bisherigen hier mitgeteilten Untersuchungen erscheint mir die Ansicht von Fanto nicht richtig, zumal dieselbe einer stichhältigen Beweiskraft entbehrt. Ich werde deshalb auf diesen Gegenstand a. a. O. eingehender zu sprechen kommen.

Experimenteller Teil.

1. Verseifung von Benzoesäureäthylester und Essigsäureamylester im homogenen System.

Die zu den Versuchen angewandten Ester, Benzoesäureäthylester und Essigsäureamylester, wurden durch fraktionierte Destillation gereinigt, bis sie konstanten Siedepunkt hatten.

Zunächst wurde dann der Verlauf der Verseifung dieser beiden Ester in homogener Lösung, also mit einer Lösung von Natriumhydroxyd in über Kalk destilliertem Methyl- beziehungs- Äthylalkohol studiert.

Es wurden je 50 cm^3 $^1/_{10}$ normaler Ester- und Natriumhydroxydlösung, auf 25° im Thermostaten vorgewärmt, vermischt und von Zeit zu Zeit je 10 cm^3 herauspipettiert und in 10 cm^3 $^1/_{20}$ normaler Salzsäure einfließen gelassen und mit $^1/_{20}$ normaler Baryumhydroxydlösung zurücktitriert.

Die Versuchsergebnisse sind in umstehender Tabelle I mitgeteilt.

In der ersten Spalte ist die Zeitdauer der Reaktion, in der zweiten die zu dieser Zeit umgesetzte Menge x, in der dritten die zur gleichen Zeit unveränderte Menge $(a-x)$ der reagierenden Stoffe in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung eingetragen. In der vierten Spalte sind die Werte von k, wie sie sich nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \qquad \ldots 1)$$

durch Integration zu

$$k = \frac{x}{t(a-x)a}$$

ergeben, in der fünften Spalte die Werte von k, wie sie sich bei Anwendung der Gleichung für monomolekulare Reaktionen

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \qquad \ldots 2)$$

durch Integration zu

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

ergeben, verzeichnet (siehe Tabelle I).

Wie wir sehen sind die nach Gleichung 1 berechneten Werte innerhalb der Versuchsfehler konstant, während die nach 2 berechneten Werte stetig abnehmen.

Es verläuft also, wie natürlich zu erwarten war, die Verseifung von Benzoesäureäthylester und Essigsäureamylester im homogenen Medium bimolekular.

2. Verseifung von Benzoesäureäthylester und Essigsäureamylester im inhomogenen System.

Es wurde von den beiden Estern diejenige, vorher durch Wägung ermittelte Menge, die 10 cm^3 einer $^1/_{10}$ normalen Lösung entsprach, das ist 0·15 *g* beziehungsweise 0·13 *g* volumetrisch abgemessen und in kleinen, 25 cm^3 fassenden, gut verschlossenen Fläschchen in 10 cm^3 destilliertem Wasser in einem Thermostaten durch kräftiges Schütteln zu einer feinen Emulsion verteilt. Die Schüttelvorrichtung bestand aus einem um eine Achse in einem auf 25° gehaltenen Thermostaten rotierendes Brettchen, an dem die Fläschchen durch Schleifen aus Gummiband derart befestigt waren, daß eines oder das andere rasch entfernt oder wieder befestigt werden konnte, ohne daß die Rotation des Brettchens, die durch einen Wassermotor bewirkt wurde, unterbrochen zu werden brauchte. Es war dies deshalb von Wichtigkeit, damit stets eine gleiche Durchmischung der Reaktionsflüssigkeit in den verschiedenen Fläschchen erfolgte.

Nachdem der Ester in dem Wasser gehörig durchmischt war und Fläschchen wie Flüssigkeit die Temperatur des Thermostaten angenommen hatte, wurde ein Fläschchen nach dem anderen herausgenommen und rasch mit 10 cm^3 auf 25° vorgewärmter, $^1/_{10}$ normaler, aus metallischem Natrium hergestellter Natronlauge versetzt, gut durchgeschüttelt, der Zeit-

Tabelle I.

a) Verseifung von Benzoesäureäthylester in absolutem Methylalkohol.

Nummer des Versuches	Zeitdauer der Reaktion in Minuten	Umgesetzte Menge x in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Nicht umgesetzte Menge $a-x$	$k = \frac{10.x}{t(a-x)a}$ *	$k = \frac{2\cdot 3}{t} \log \frac{a}{a-x}$ **
1	265	0·18	9·82	0·000692	0·000686
2	1860	1·22	8·78	0·000747	0·000699
3	2887	1·72	8·28	0·000719	0·000653
4	5410	2·92	7·08	0·000762	0·000637
5	8265	3·88	6·12	0·000766	0·000592
6	11268	4·40	5·60	0·000638	0·000512
7	14604	5·00	5·00	0·000699	0·000488
8	18364	5·60	4·40	0·000691	0·000445

b) Verseifung von Amylacetat in absolutem Äthylalkohol.

Nummer des Versuches	Zeitdauer der Reaktion in Minuten	Umgezetzte Menge x in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Nicht umgesetzte Menge $a-x$	$k = \frac{10.x}{t(a-x)a}$ *	$k = \frac{2\cdot 3}{t} \log \frac{a}{a-x}$ **
1	0·0	0·00	10·00	—	—
2	1160	2·85	7·15	0·000343	0·000287
3	2617	4·55	5·45	0·000319	0·000232
4	4160	5·85	4·15	0·000339	0·000211
5	4521	6·00	4·00	0·000332	0·000203
6	5957	6·75	3·25	0·000347	0·000188

* Die Multiplikation mit 10 erfolgt, um vergleichbare Werte mit dem Ausdruck in der folgenden Spalte zu erhalten.

** Die Multiplikation mit 2·3 erfolgt, um den natürlichen Logarithmus in den dekadischen zu verwandeln.

punkt des Vermischens als Ausgangspunkt der Reaktion notiert und rasch wieder in die Schüttelvorrichtung eingebracht. Nach verschiedenen, der Geschwindigkeit der Reaktion angepaßten Zeitintervallen wurden die einzelnen Fläschchen herausgenommen und in 20 cm^3 $^1/_{20}$normaler Salzsäure einfließen gelassen, um die Reaktion zum Stillstande zu bringen, der Zeitpunkt des Vermischens als Endpunkt der Reaktion notiert, dann rasch das Fläschchen nachgespült und mit $^1/_{20}$normaler Baryumhydroxydlösung zurücktitriert, unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator. Die so erhaltenen Versuchsergebnisse geben die nachfolgenden Tabellen II und III wieder.

In der ersten Spalte ist die Nummer des Versuches eingetragen, in der zweiten die Zeitdauer der Reaktion. Die dritte und vierte Spalte gibt die zur Zeit t umgesetzte Menge x beziehungsweise die nicht umgesetzte Menge $a-x$ der reagierenden Stoffe in Kubikzentimeter $^1/_{20}$normaler Lösung wieder. Die vierte Spalte gibt die Werte der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit für eine monomolekulare Reaktion berechnet an, während in der fünften Spalte dieselbe Konstante, für eine bimolekulare Reaktion berechnet, eingetragen ist.

Betrachten wir die Verhältnisse bei der Verseifung des Benzoesäureäthylesters, so sehen wir, daß die Verseifung glatt als monomolekulare Reaktion verläuft. Es sind die Werte von k für eine monomolekulare Reaktion konstant, während sie mit der Zeitdauer der Reaktion ansteigen, wenn die Gleichung für bimolekulare Reaktionen zur Berechnung von k verwendet wird.

Veranschaulichen wir uns die Abhängigkeit der Änderung der Reaktionskonstanten mit der Zeit in einem Diagramm, so sehen wir in Fig. 1, daß dieselbe für die bimolekulare Reaktion durch eine die Abszissenachse unter einem Winkel von beiläufig 40° schneidende Gerade gegeben ist, während wir für die monomolekulare Reaktion eine zur Abszissenachse parallele Gerade erhalten, also Konstanz der Werte von k zu verschiedenen Zeiten.

Anders liegen die Verhältnisse bei der in Tabelle III mitgeteilten Verseifung von Essigsäureamylester, der größere Löslichkeit in Wasser besitzt als der Benzoesäureäthylester.

Tabelle II.

Verseifung von Benzoesäureäthylester mit wässeriger Natriumhydroxydlösung.

Nummer des Versuches	Zeitdauer der Reaktion in Minuten	Umgesetzte Menge x in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Nicht umgesetzte Menge $a-x$	$k = \frac{2\cdot 3}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$k = \frac{20 . x}{t(a-x) . x}$
1	17	2·55	17·45	0·00819	0·00758
2	27	3·90	16·10	0·00802	0·00897
3	37	5·30	14·70	0·00833	0·00974
4	60	7·70	12·30	0·00809	0·0104
5	68	8·70	11·30	0·00839	0·0113
6	96	11·05	8 95	0·00836	0·0129
7	104	11·40	8·60	0·00812	0·0127
8	126	12·70	7·24	0·00805	0·0140
9	141	13·60	6·40	0·00808	0·0151
10	175	15·20	4·80	0 00815	0·0181
11	173	15·20	4·80	0·00829	0·0184
12	218	16·80	3·20	0·00839	0·0241
13	262	17·45	2 55	0·00785	0·0261

Tabelle III.

Verseifung von Essigsäureamylester mit wässeriger Natriumhydroxydlösung.

Nummer des Versuches	Zeitdauer der Reaktion in Minuten	Umgesetzte Menge x in Kubikzentimeter $^1/_{20}$ normaler Lösung	Nicht umgesetzte Menge $a-x$	$k = \frac{2 \cdot 3}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$k = \frac{20 . x}{t(a-x)a}$
1	2·3	3·10	16·90	0·0731	0·0798
2	4·0	5·10	14·90	0·0736	0·0857
3	5·0	6·00	14·00	0·0729	0·0857
4	5·4	6·40	13·60	0·0714	0·0871
5	8·2	8·80	11·20	0·0707	0·0959
6	8·9	9·10	10·90	0·0682	0·0938
7	9·3	9·45	10·50	0·0687	0·0963
8	10·0	10·40	9·60	0·0734	0·1080
9	13·2	11·60	8·40	0·0657	0·1040
10	14·0	12·40	7·60	0·0690	0·1160
11	15·8	12·75	7·25	0·0642	0·1110
12	20·2	14·00	6·00	0·0590	0·1160
13	23·5	14·75	5·25	0·0569	0·120
14	29·0	15·60	4·40	0·0521	0·122
15	34·7	16·00	4·00	0·0463	0·115
16	50·8	17·10	2·90	0·0380	0·116
17	60·0	17·55	2·45	0·0350	0·120

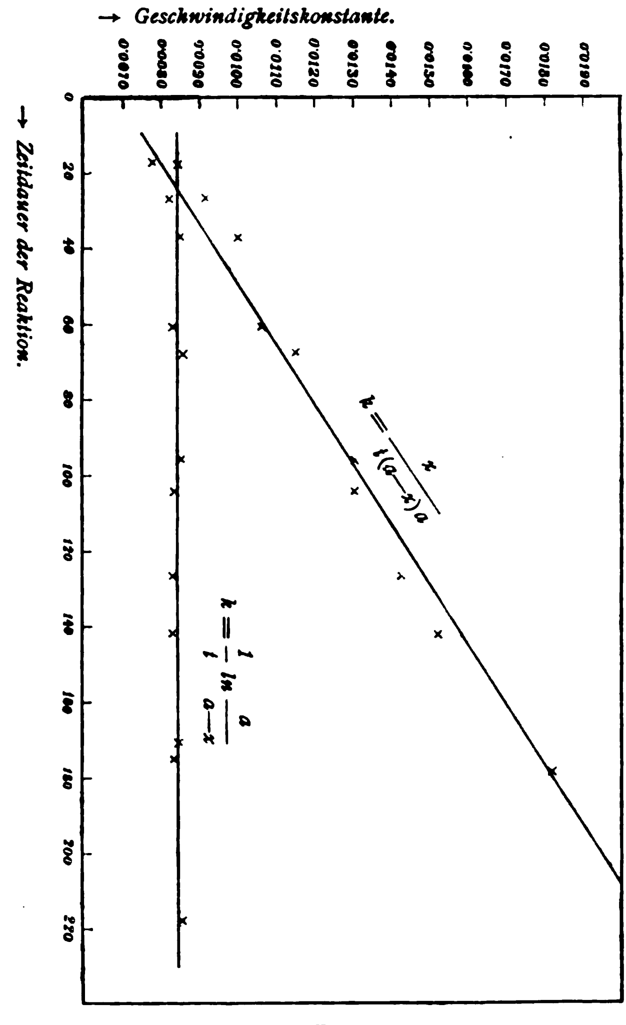


Fig. 1.

Abhängigkeit der Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zeit, berechnet für monomolekulare und bimolekulare Reaktion.

Wir sehen aus den Werten von k in der fünften und vierten Spalte, daß die Konstanz der Werte von k, wenn man sie für eine monomolekulare Reaktion berechnet, anfangs zwar konstant sind, dann aber mit dem Fortschreiten der Reaktion immer mehr und mehr abnehmen. Andrerseits steigen die Werte

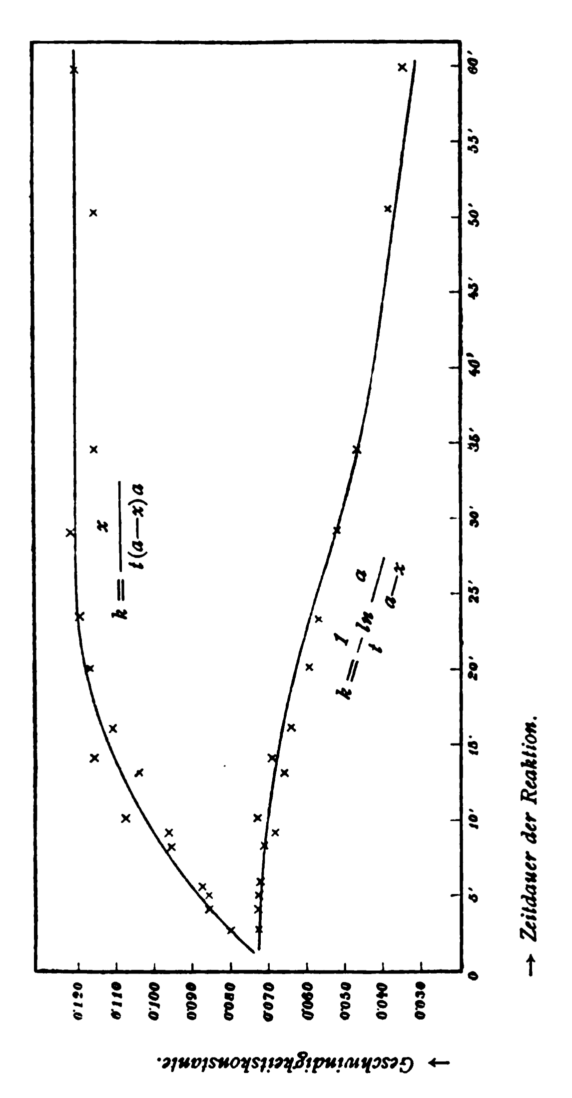


Fig. 2.

Abhängigkeit der Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zeit, berechnet für monomolekulaıe und bimolekulare Reaktion.

von *k*, wenn sie nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen ermittelt, um gegen Ende der Reaktion konstant zu werden.

Diese Verhältnisse zeigt anschaulich das in Fig. 2 mitgeteilte Diagramm.

Die Erklärung ist einfach die folgende. Im Anfange der Reaktion superponiert der Einfluß der Auflösungsgeschwindigkeit, während gegen Ende der Reaktion, wo während der leichteren Löslichkeit des Amylesters eine homogene Lösung erfolgt ist, der eigentlich chemische Charakter der Reaktion zum Vorschein kommt. Und in der Tat ist auch dieser »Reaktionswechsel«, wenn ich ihn so bezeichnen darf, verbunden mit einer Aufhellung der Reaktionsflüssigkeit. Aus dem Mitgeteilten ist also zu ersehen, daß bei der Verseifung im heterogenen System Vorgänge rein physikalischer Natur die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Man darf daher aus den beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten keinen Rückschluß auf den Mechanismus der Reaktion tun.

Kondensation der Amidobenzoesäuren mit Malonsäurediäthylester

von

Walter von Pollack.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. A. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1904.)

Die erste Kondensation einer Amidobenzoesäure mit den Estern zweibasischer Säuren wurde von Schiff[1] und seinen Schülern vorgenommen. Er verwendete zu diesem Zweck stets Metaamidobenzoesäure, die er mit Neutralestern der verschiedenen zweibasischen Säuren (Oxal-, Malon-, Bernstein- etc. Säure) erhitzte. Bei der Kondensation mit Malonsäureester wandte er eine alkoholische Lösung an, die am Rückflußkühler gekocht wurde. Versuche mit Ortho- und Paraamidobenzoesäure wurden nicht gemacht.

Ich unternahm es nun, alle drei Amidobenzoesäuren mit Malonsäureester auf ähnliche Weise zu kondensieren, wobei ich die Säuren einfach mit dem Ester mischte und im Ölbad erhitzte. Hiebei wandte ich niemals ein Lösungsmittel an.

Die Reaktion verlief folgendermaßen:

$$\begin{array}{llll} CO\boxed{OC_2H_5 \quad H}NHC_6H_4COOH & & CONHC_6H_4COOH & \\ | & & | & \\ CH_2 \quad + & = & CH_2 & +2C_2H_5OH \\ | & & | & \\ CO\boxed{OC_2H_5 \quad H}NHC_6H_4COOH & & CONHC_6H_4COOH & \end{array}$$

[1] Liebig's Annalen 232, p. 131 bis 145.

Die Einwirkung erfolgte in dieser Weise quantitativ, während Schiff als Nebenprodukt in großer Menge stets auch das Reaktionsprodukt mit einem Molekül Metaamidobenzoesäure

$$\begin{array}{l} CONHC_6H_4COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

erhielt.

Die so erhaltenen Verbindungen sind als zweibasische Säuren charakterisiert, die trotz der Imidogruppen keine basischen Eigenschaften mehr zeigen.

Das angewandte Verfahren war folgendes:

35 *g* Anthranilsäure wurden mit 22 *g* Malonsäurediäthylester in einem oben verschlossenen Fraktionierkolben im Paraffinbad unter beständigem Umschwenken langsam erhitzt. Nachdem vollkommene Verflüssigung eingetreten ist, wird die Temperatur allmählich gesteigert, bis bei 165 bis 170° in Form von Gasblasen Alkohol zu entweichen beginnt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein fein kristallinischer Körper aus der nunmehr homogenen Flüssigkeit aus, bis zum Schluß der ganze Kolbeninhalt zu einem harten, kaum merklich braun getrübten Brei erstarrt.

Die Einwirkung ist als beendet anzusehen, wenn kein Alkohol mehr entweicht.

Der Alkohol wurde in einer tarierten Flasche aufgefangen und gewogen.

Bei Anwendung der obigen Gewichtsverhältnisse betrug sein Gewicht 12·09 *g*, berechnet für 2 Moleküle C_2H_5OH 11·75 *g*.

Bei einem anderen Versuch mit 50 *g* Säure und 34 *g* Ester betrug das Destillat 17·0 *g*, theoretisch 16·8 *g*. Stets erwies sich der Alkohol als vollkommen rein.

Nachdem der Kolben aus dem Paraffinbade entfernt ist, wird eine größere Menge Alkohol zugefügt und vorsichtig erwärmt, bis die Masse von der Kolbenwand sich losgelöst hat. Hierauf wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, was ohne Verlust erfolgt, da der Körper in der Waschflüssigkeit sehr wenig löslich ist.

Schließlich wird noch mit Wasser nachgewaschen.

Auf diese Art erhält man das Präparat vollkommen weiß und rein. Zur weiteren Reinigung wird es in verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung in verdünnte Säure (HCl warm) gegossen, filtriert, mit warmem Wasser und zum Schluß mit Alkohol gewaschen (bis zum Verschwinden der Chlorreaktion) und getrocknet.

Das Kondensationsprodukt aus der Orthoamidobenzoesäure stellt feine weiße Nadeln dar, die unter Aufbrausen bei 242° schmelzen, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther fast ganz unlöslich sind, von kaustischen wie kohlensauren Alkalien gelöst und daraus durch Mineralsäuren vollständig wieder gefällt werden.

Die Analyse bestätigt die Richtigkeit der Formel $C_{17}H_{14}N_2O_6$ für das Kondensationsprodukt aus Anthranilsäure und Malonsäurediäthylester.

I. 0·1610 *g* gaben der Verbrennung unterworfen 0·3590 *g* CO_2 und 0·0630 *g* H_2O.

II. 0·4332 *g* gaben der Verbrennung unterworfen 0·9515 *g* CO_2 und 0·1648 *g* H_2O.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab:

Für 0·1896 *g* bei 17° und 750 *mm* Druck 13·5 cm^3 N, das ist 0·015457 *g* N, das ist in 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{14}N_2O_6$
	I.	II.	
C	59·96	59·89	59·64
H	4·34	4·26	4·09
N	8·14	—	8·18

Die Säure aus Paraamidobenzoesäure ergab: (Zersetzungspunkt 276°) bei der Verbrennung:

0·1733 *g* Substanz entsprachen 0·3802 *g* CO_2 und 0·0656 *g* H_2O.

0·2443 *g* Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung bei 16° und 748 *mm* Druck 0·019499 *g* N.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{14}N_2O_6$
C........	59·84	59·64
H	4·20	4·09
N	7·98	8·18

Die Metasäure (Zersetzungspunkt 258 bis 259°) ergab der Verbrennung unterworfen:

Für 0·1880 *g* Substanz 0·4087 *g* CO_2 und 0·0748 H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_{17}H_{14}N_2O_6$
C........	59·24	59·64
H........	4·42	4·09

Sowohl Ortho- als auch Parasäure sind im Vakuum nicht ohne Zersetzung destillabel. Sie lösen sich leicht in konzentrierter H_2SO_4 und fallen durch H_2O unverändert aus.

Salze.

Die Säuren geben mit Na_2, CO_3, KOH, NaOH ebenso wie mit NH_3 leicht die entsprechenden Salze, welche in Wasser leicht löslich sind. Das Ammoniumsalz wird erhalten durch Eindampfen der NH_3-Lösung.

Natriumsalz.

Aus dem Reaktionsprodukt der Anthranilsäure und des Malonsäureesters wurde das Na-Salz erhalten durch Zusatz einer berechneten Menge Na_2CO_3. Es bildet beim langsamen Verdunsten undeutliche warzenförmige Kristalle, die in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich sind.

Es hat lufttrocken die Zusammensetzung:

$$C_{17}H_{12}N_2O_6Na_2 + 3H_2O.$$

0·5550 *g* Substanz verlieren bei 120° getrocknet 0·0485 *g* H_2O, das ist in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf obige Formel
H_2O.....	8·74	8·64

0·5065 *g* Substanz gaben mit H_2SO_4 abgeraucht 0·1750 *g* Na_2SO_4, das ist in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf obige Formel
Na_2SO_4...	11·92	12·27

Silbersalz.

Das Silbersalz der obigen Säure, dargestellt durch Eindampfen der NH_3-Lösung mit Silbernitrat ($AgNO_3$), bis ein Niederschlag erfolgte, wurde abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert.

Die Analyse ergab:

I. In 0·2589 *g* Substanz waren vorhanden 0·0975 *g* Ag.
II. In 0·3852 *g* Substanz waren vorhanden 0·1471 *g* Ag, das ist in 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{12}N_2O_6Ag_2$
	I.	II.	
Ag........	37·67	38·46	38·42

Dasselbe zersetzt sich leicht am Licht und färbt sich bald dunkel.

Das Silbersalz der Parasäure ergab:

In 0·1775 *g* Substanz waren zugegen 0·06808 *g* Ag, das ist in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{12}N_2O_6Ag_2$
Ag.......	38·35	38·42

Das Ba-Salz wird gewonnen durch Versetzen der Lösung des Na-Salzes mit $BaCl_2$. Auf ähnliche Weise wurden mit verschiedenen Metallen mehr oder minder gut kristallisierende Salze dargestellt.

Hydrazone.

Zum Nachweis der Karbonylgruppen versuchte ich nun die erhaltenen Säuren mit Phenylhydrazin reagieren zu lassen. welche Einwirkung folgendermaßen gelang:

Es wurden molekulare Mengen von freiem Phenylhydrazin zuerst mit der Ortho- dann mit der Parasäure im Probierrohr (Metallbad) erhitzt. Unter starkem Aufbrausen erstarrte bald das beinahe flüssige Gemisch zu einer festen Masse von etwas rötlicher Färbung, die aus (Alkohol) Eisessig mehrere Male umkristallisiert, für jedem der beiden Körper folgende ähnliche Analysen lieferte (der Zersetzungspunkt beider Körper liegt über 360°).

Für die Orthoverbindung ergaben bei der Verbrennung:

0·1943 *g* Substanz 0·4752 *g* CO_2 und 0·09055 *g* H_2O.

Der Stickstoffbestimmung nach **Dumas** unterworfen gaben:

0·1487 *g* Substanz 0·02354 *g* Stickstoff, das ist in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf die Formel $C_{29}H_{26}N_6O_4$
C........	66·78	66·66
H........	5·17	4·98
N........	15·83	16·09

Für die Parasäure:

0·2287 *g* Substanz gaben verbrannt 0·5602 *g* CO_2 und 0·1052 *g* H_2O.

Die Stickstoffbestimmung nach **Dumas** für:

0·1658 *g* Substanz ergaben 0·02634 *g* N, das ist in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_{29}H_{26}N_6O_4$
C........	66·8	66·66
H........	5·11	4·98
N........	15·89	16·09

Nitrosoprodukt.

Zum Nachweis der beiden Imidgruppen wurde versucht, durch Einwirkung von salpetriger Säure ein Nitrosoprodukt darzustellen. Zunächst wurde in schwefelsaurer Lösung des Orthoderivates gearbeitet, in die festes Kaliumnitrit eingetragen wurde und dann mit Wasser gefällt. Jedoch fand hiebei keine Einwirkung statt; die Analyse ergab, daß sich das Produkt trotz schwacher Gelbfärbung nicht verändert hatte. Hierauf wurde folgende Methode angewendet:

Zu der alkalischen Lösung des Orthoderivates wurde eine Kaliumnitratlösung in großem Überschuß zugeschüttet und nach starker Verdünnung unter fortwährendem Kühlen verdünnte Salzsäure langsam eingetragen. Es fällt ein gelber, flockiger Körper aus, der aus Alkohol umkristallisiert, das gesuchte Nitrosoprodukt darstellte.

Der Verbrennung unterworfen ergab der Körper für:

0·1397 *g* Substanz 0·2635 *g* CO_2 und 0·0411 *g* H_2O.

Bei der Stickstoffbestimmung ergaben:

0·2047 *g* Substanz bei 20° und 750 *mm* Druck 25 m^3, das ist 0·02822 *g* N, das ist in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{12}N_4O_8$
C........	51·46	51·00
H........	3·27	3·00
N........	13·79	14·00

Das gelbe Nitrosoprodukt unterscheidet sich von der ursprünglichen Säure durch seine Löslichkeit in Alkohol und Äther. Sonst löst es sich leicht in Alkalien und Schwefelsäure. Sein Zersetzungspunkt liegt hoch über 350°; vorher tritt starke Braunfärbung ein.

Beim Operieren in der Hitze und konzentrierter Lösung kann leicht ein rotes Produkt entstehen, dessen Analyse keinen Aufschluß über seinen Zusammenhang mit dem Ausgangsprodukt ergab; denn bei der Analyse des roten, aus Alkohol umkristallisierten Körpers ergaben:

0·21325 *g* Substanz 0·4024 *g* CO_2 und 0·0929 *g* H_2O.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab für:

0·2088 *g* Substanz 0·01637 *g* N, das ist in 100 Teilen:

	Gefunden
C.......	51·48
H.......	4·87
N.......	7·85

Kohlensäureabspaltung.

Schließlich versuchte ich, ob vielleicht unter Kohlensäure- und Wasserabspaltung eine ringförmige Bindung im Moleküle herbeigeführt werden könnte. Nachdem ich dies durch Erhitzen mit Kalk, ferner durch Erhitzen des Na- und K-Salzes vergebens versucht hatte, studierte ich die Abspaltung der Kohlensäure beim Zersetzungspunkte. Hiebei ergab sich jedoch, daß eine in keiner Weise zu regelnde Zersetzung stattfand; denn, wenn ich auch den Körper nur konstant auf seiner Zersetzungstemperatur (beim Orthoderivat 242°) erhielt, ging die Zersetzung unter Kohlensäureabspaltung immer weiter, bis schließlich ein braunes, harzartiges Produkt resultierte.

Aus allen diesen Versuchen ergab sich, daß durch Kondensation aller drei Amidobenzoesäuren ganz ähnliche Produkte resultierten.

Zum Schlusse sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Lieben meinen herzlichsten Dank für die mir zu teil gewordene hilfreiche Unterstützung auszusprechen.

Über die Umwandlung von Schiff'schen Basen in Hydrazone, Semicarbazone und Oxime

von

stud. phil. **Hans Ott.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Dezember 1904.)

Vor zwei Jahren unterzog Fulda[1] im hiesigen Laboratorium die Verdrängung der Oximidogruppe durch Phenylhydrazin, und umgekehrt die des Phenylhydrazinrestes durch die Oximidogruppe bei Anwendung eines Überschusses an salzsaurem Hydroxylamin, einem eingehenden Studium. Die Reaktion tritt nicht in allen Fällen ein und auch die Ausbeuten sind sehr verschieden, jedoch konnte ein Einfluß der Struktur der beteiligten Substanzen auf den Verlauf der Reaktion nicht festgestellt werden. Einige Ähnlichkeit mit dieser Verdrängung hat ein Vorgang, der von Ofner[2] ebenfalls im hiesigen Laboratorium beobachtet wurde: Benzalanilin reagiert mit einem Molekül Benzylphenylhydrazin nach der Gleichung:

$$C_6H_5N = CHC_6H_5 + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{matrix} \Big\rangle N.NH_2 =$$

$$= C_6H_5NH_2 + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{matrix} \Big\rangle N.N = CHC_6H_5$$

indem dabei Benzalbenzylphenylhydrazon und Anilin entstehen.

---

[1] Monatshefte *23*, 907 (1902).

[2] Monatshefte *25*, 597 (1904).

Die Reaktion verläuft fast momentan in beinahe theoretischer Ausbeute, sowohl wenn man Benzalanilin und Benzylphenylhydrazin in molekularem Verhältnis zusammenbringt, als auch bei der Vereinigung der kalten, alkoholischen Lösungen der beiden Bestandteile. Es wurde also der Anilinrest im Benzalanilin durch Benzylphenylhydrazin verdrängt.

Es ist eine schon längst bekannte Beobachtung, daß Schiff'sche Basen durch Mineralsäuren leicht in ihre Bestandteile zerlegt werden können. Auch Verdrängungen des Anilinrestes durch basische und saure Gruppen wurden öfter beschrieben. So fanden Auwers und Siegfeld,[1] daß im Benzilmonanil die Anilgruppe stets durch die Oximidogruppe verdrängt wurde, wenn man es oximieren wollte.

Benzildianil und -ditolil lieferten nach dreitägigem Stehen in der Kälte mit salzsaurem Hydroxylamin das Benziloximanil oder -tolil. Von einer solchen Verdrängung der Anilgruppe durch die Oximidogruppe berichtet auch Börnstein:[2] Ein Ersatz der Tolylimidgruppe durch die Oximidogruppe erfolgt beim *p*-Tolylamido-*p*-toluchinonmonotolylimid

$$(CH_3)-(C_7H_7NH)-(C_7H_7N=)C_6H_2(=O),$$

wenn man die Imidbase mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung mit oder ohne Natriumcarbonat kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Knoevenagel[3] ersetzt den Anilinrest in Schiff'schen Basen durch eine saure Gruppe, indem er auf Alkyliden -alkylamine Malonester oder Malonsäure in alkoholischer Lösung einwirken läßt; unter Rückbildung des Amins entsteht Alkylidenmalonester, beziehungsweise nach erfolgter Kohlensäureabspaltung eine einbasische Säure.

Ich wurde nun von Herrn Professor Goldschmiedt beauftragt zu untersuchen, ob die von Ofner, beim Benzalanilin beobachtete Verdrängung der Anilidogruppe eine allgemeine Reaktion ist; ferner ob bei ihrem eventuellen Ausbleiben sich ein Einfluß der Substitution in einem ihrer Bestandteile (Aldehyd,

[1] Berl. B. *25*, 2598 (1892).
[2] Berl. B. *34*, 4348 (1901).
[3] Berl. B. *31*, 2596 (1898).

arom. Base, Phenylhydrazin) auf den Verlauf der Reaktion nachweisen läßt.

Ein spezieller Fall einer solchen Verdrängung wurde in allerjüngster Zeit von F. Ullmann und Burkhard Frey[1] beobachtet: Wird Tetramethyldiaminobenzylidenanilin in einer Lösung von gleichen Volumteilen Eisessig und Alkohol mit Phenylhydrazin unter Rückfluß gekocht, so erhält man beim Verdünnen der erkalteten Lösung mit Wasser 4-Dimethylaminobenzal-phenylhydrazin in vorzüglicher Ausbeute. Wendet man statt des Phenylhydrazins salzsaures Hydroxylamin an, so entsteht 4-Dimethylaminobenzaldoxim.

Aus den entsprechend substituierten Benzalanilinen erhielten ferner Ullmann und Frey 4-Diäthylaminobenzalphenylhydrazin, 4-Diäthylaminobenzaloxim, 4-Methyläthylaminobenzalphenylhydrazin und 6-Methylamino-1 methyl-3 benzalphenylhydrazin, immer in annähernd quantitativer Ausbeute. Da diese Beobachtungen sich ausschließlich auf die Anilinverbindungen der *p*-Alkylaminobenzaldehyde beziehen, so sah ich mich durch sie nicht veranlaßt, meine bereits zahlreich ausgeführten Versuche abzubrechen. Während Ullmann und Frey unter Zusatz von Eisessig und Kochen unter Rückfluß arbeiteten, wurden die im folgenden zu beschreibenden Versuche stets ohne Eisessig und ohne Erwärmen durchgeführt.

Zunächst wurde die Einwirkung von verschieden substituierten primären und sekundären Phenylhydrazinen, Semicarbazid und Hydroxylamin auf Benzalanilin untersucht und im Anschluß daran der Versuch auch auf andere Schiff'sche Basen ausgedehnt, die sich vom Benzalanilin durch Substituierung im Benzal- oder im Anilinrest ableiten. Wenn man zu einer gewogenen Menge einer Schiff'schen Base eine molekulare Menge Phenylhydrazin hinzufügt, so entsteht das Hydrazon unter Wärmeentwicklung, indem das Reaktionsprodukt häufig zu einer festen Masse erstarrt.

Manchmal wirkt das bei der Verdrängung abgespaltene Anilin insoweit störend, als das Hydrazon sich zwar sogleich bildet, aber im Anilin ganz oder teilweise gelöst bleibt. Diesem

[1] Berl. B. *37* (1), 856 (1904).

Übelstand wird durch die Anwendung von Alkohol bei der Darstellung größtenteils abgeholfen.

Löst man eine gewogene Menge der Schiff'schen Base in 96% Alkohol und versetzt die Lösung mit einer molekularen Menge Phenylhydrazin oder einer alkoholischen Lösung desselben, so entsteht das entsprechende Hydrazon sofort und in einem höheren Reinheitsgrade als ohne Anwendung von Alkohol. Die Ausbeute ist fast immer quantitativ zu nennen, das Hydrazon gewöhnlich ziemlich rein. Bei den folgenden Versuchen wurde immer in alkoholischer Lösung gearbeitet. Körper, deren Beschreibung sich in der Literatur noch nicht findet, wurden durch eine Stickstoffbestimmung identifiziert und das Hydrazon in allen Fällen zum Vergleich auch direkt aus Aldehyd und Phenylhydrazin dargestellt.

Man erhält aus

I. Benzalanilin mit:

1. **Phenylhydrazin:** Benzalphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 156°.[1]

2. ***p*-Bromphenylhydrazin:** Benzal-*p*-Bromphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 127°.[2]

3. **Methylphenylhydrazin:** Benzalmethylphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 104°.[3]

4. **Äthylphenylhydrazin:** Benzaläthylphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 49°.[4]

5. **Diphenylhydrazinchlorhydrat** unter Zusatz von wässeriger Natriumacetatlösung Benzaldiphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 122°.[5]

6. **Benzoylphenylhydrazin:** Benzalbenzoylphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 114°.[6]

---

[1] E. Fischer, A. 190, 135 (1878).
[2] Bilz und Sieden, A. 324, 314 (1902).
[3] Elbers, A. 227, 352 (1885).
[4] Philipps, A. 252, 272 (1889).
[5] E. Fischer, A. 190, 179 (1878).
[6] Walther, Berl. B. *20*, 1717 (1887).

7. **Salzsaurem Semicarbazid:** Benzalsemicarbazid unter Zusatz von wässeriger Natriumacetatlösung. Schmelzpunkt 214°.[1]

Beim Äthylphenylbenzalhydrazon erhöht das bei der Reaktion frei werdende Anilin die Löslichkeit dermaßen, daß die Kristallisation nur in einer starken Kältemischung bei —12° vor sich ging. Wurde die Eprouvette mit der alkoholischen Lösung der Reaktionsprodukte nur eine Minute bei Zimmertemperatur belassen oder einen Augenblick in der Hand gehalten, so verschwanden die Kristalle, während sie bei Behandlung mit reinem Alkohol bestehen blieben.

In gleicher Weise wie beim Benzaldehyd läßt sich die Umsetzung auch mit den Anilinverbindungen anderer aromatischer Aldehyde durchführen. So gibt

II. *m*-Nitrobenzalanilin[2] mit:

1. ***p*-Bromphenylhydrazin:** *m*-Nitrobenzal-*p*-Bromphenylhydrazon. Es kristallisiert aus Alkohol, in dem es in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, in orangeroten, unter dem Mikroskop als prismatische Säulen erscheinenden Nadeln vom Schmelzpunkt 150 bis 152°.

0·2120 *g* Substanz gaben bei $b = 739$ *mm*, $t = 18°$, 24·8 cm^3 feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_2N_3Br$
N........	13·2	13·1

2. **Phenylbenzylhydrazin:** *m*-Nitrobenzalbenzylphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 140°.[3]

3. **Salzsaurem Hydroxylamin** unter Zusatz von wässeriger Natriumacetatlösung *m*-Nitrobenzaldoxim vom Schmelzpunkt 118°.[4]

---

[1] Thiele, A. 270, 34 (1892).
[2] Lazorenko, J. 1870, 760.
[3] Minnuni G., *27* (2), 238.
[4] Gabriel, Berl. B. *15*, 3060 (1882).

III. p-Methoxybenzalanilin.

In seinen »Untersuchungen über Salicinderivate«[1] macht Hugo Schiff in einer Fußnote folgende Angabe über die Darstellung der Anilinverbindung des Anisaldehyds: »Anisaldehyd und Anilin mischen sich leicht und die Mischung bleibt eine Zeit unverändert. Allmählich tritt eine Trübung ein, öfters erst nach mehreren Stunden, es scheidet sich Wasser aus, welches sich an der Oberfläche in Tropfen sammelt. Die untere Schicht, vom überflüssigen Anilin befreit, bildet ein gelbes Öl, ohne Geruch und Geschmack, welches sich langsam bräunt und sich nach mehreren Wochen in goldgelbe, fettig anzufühlende Kristalle verwandelt. Letztere lösen sich leicht in Alkohol, Äther, Benzin. — Öl und Kristalle zeigen dieselbe Zusammensetzung.« Es schien mir klar, daß Schiff kein reines Präparat in Händen gehabt haben konnte. Später hat Knoevenagel[2] die Substanz nach Schiff's Vorschrift dargestellt; er gibt den Schmelzpunkt der nicht analysierten Substanz mit 53° an; auch dieses Präparat kann, wie aus meinen Beobachtungen hervorgeht, nicht rein gewesen sein. Man gelangt jedoch leicht zu vollkommen reiner Substanz, wenn man Anisaldehyd in dem beiläufig fünffachen Volumen Alkohol löst und die Flüssigkeit mit der genau molekularen Menge Anilin versetzt. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich bald kleine Prismen von weißer Farbe in vorzüglicher Ausbeute aus; aus dem alkoholischen Filtrat erhält man durch Fällen mit Wasser den Rest in Form von glänzenden Blättchen. Wird Anisaldehyd mit überschüssigem Anilin vermischt, so erhält man der Beschreibung Schiff's entsprechend, ein gelbes Öl; durch Kristalle von *p*-Methoxybenzalanilin angeregt, erstarrt es bald zu einer gelben, schon bei Handwärme schmelzenden Substanz, die mit den von Schiff erhaltenen Kristallen identisch ist. Sie läßt sich auch durch Anwendung von Alkohol leicht reinigen.

Die Kristalle zeigen, aus Ligroin umkristallisiert, den Schmelzpunkt 60 bis 62°, sind rein weiß, leicht löslich in heißem Ligroin und Alkohol, nicht in Wasser.

---

[1] A. 150, 195 (1869).

[2] Berl. B., *31*, 2596 (1898).

0·2505 *g* Substanz ergaben bei $b = 733$ *mm*, $t = 18°$, 15·1 cm^3 feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{13}ON$
N.........	6·8	6·6

p-Methoxybenzalanilin gibt mit:

1. **Phenylhydrazin:** Anisaldehydphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 120°.[1]

2. ***p*-Bromphenylhydrazin:** Anisaldehyd-*p*-Bromphenylhydrazon. Es besteht aus bräunlichen Blättchen, die aus Alkohol mit dem Schmelzpunkt 146 bis 147° kristallisieren.

0·1805 *g* Substanz ergaben bei $b = 733$ *mm*, $t = 18°$, 15·1 cm^3 feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{13}ON_2Br$
N........	9·5	9·2

3. **Methylphenylhydrazin:** Anisaldehydmethylphenylhydrazon. Die entstehenden weißen Nadeln werden aus Ligroin umkristallisiert, indem es in der Wärme ebenso wie in Alkohol reichlich löslich ist. Der Schmelzpunkt beträgt 110 bis 112°.

0·1600 *g* Substanz ergaben bei $b = 733$ *mm*, $t = 17°$, 16·9 cm^3 feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{16}ON_2$
N........	12·0	11·6

---

[1] Rudolph, A. 248, 103 (1889).

IV. *p*-Oxy-*m*-methoxy-benzalanilin.

Das bisher nicht bekannte Kondensationsprodukt des Vanillins mit Anilin entsteht in gleicher Weise wie das des Anisaldehyds. Man löst das Vanillin in wenig Alkohol, setzt die molekulare Menge Anilin zu und erwärmt ein wenig. Beim Erkalten scheidet sich das *p*-Oxy-*m*-methoxy-benzalanilin in schönen Kristallen ab, die anfangs intensiv gelb gefärbt sind. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol und Nachwaschen mit Ligroin erhält man die Nadeln kaum gelblich gefärbt, vom Schmelzpunkt 152 bis 153°, in vortrefflicher Ausbeute. Die alkoholische Lösung ist intensiv, auch die wässerige Lösung ziemlich stark gelb gefärbt. Der Körper ist in warmem Alkohol sehr gut löslich, im Wasser wenig und in siedendem Ligroin fast unlöslich.

0·2307 *g* Substanz ergaben bei $b = 734$ *mm*, $t = 18°$, 13·3 cm^3 feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N$
N.........	6·5	6·2

Daraus entsteht mit:

1. **Phenylhydrazin:** Vanillinphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 103°.[1]

2. **Methylphenylhydrazin:** Vanillinmethylphenylhydrazon, welches aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 116° erhalten wird. Es ist in warmem Alkohol gut löslich.

0·1928 *g* Substanz ergaben bei $b = 734$ *mm*, $t = 19°$, 19 cm^3 feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{16}O_2N_2$
N.........	11·1	10·9

[1] Tiemann Kees, Berl. B. *14*, 1661 (1881).

3. **Äthylphenylhydrazin:** Vanillinäthylphenylhydrazon. Die Reaktion ist in konzentriert alkoholischer Lösung auszuführen, da das Hydrazon in Alkohol ziemlich leicht löslich ist.

Die Kristalle sind schwach gelblich gefärbt und schmelzen aus Ligroin umkristallisiert bei 83 bis 86°. Das noch nicht ganz gereinigte Produkt färbt sich an der Luft rasch braun.

0·1624 *g* Substanz gaben bei $b = 728$ *mm*, $t = 20°$, 15·5 cm^3 feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_2N_2$
N.........	10·6	10·4

4. **Diphenylhydrazinchlorhydrat** unter Zusatz von wässeriger Natriumacetatlösung, Vanillindiphenylhydrazon in hexagonalen Blättchen. Diese sind mäßig löslich in Ligroin, aus Alkohol nochmals umkristallisiert, sind sie kaum gefärbt. Ihr Schmelzpunkt ist 125 bis 127°.

0 2312 *g* Substanz gaben bei $b = 734$ *mm*, $t = 19°$, 18·6 cm^3 feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_3N_2$
N.........	9·1	8·8

5. **Benzylphenylhydrazin:** Vanillinbenzylphenylhydrazon in Kristallen von weißer Farbe, die bei 172 bis 173° schmelzen. Es ist in Alkohol und Ligroin schwer, dagegen in Chloroform gut löslich und kann daraus durch Zusatz von verdünntem Alkohol gefällt werden.

0·1985 *g* Substanz ergaben bei $b = 749·1$ *mm*, $t = 22°$, 15·1 cm^3 feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{20}O_2N_2$
N.........	8·7	8·4

6. **Benzoylphenylhydrazin:** das Benzoylphenylhydrazon des Vanillins, welches in weißen Nadeln kristallisiert, die in Ligroin schwer löslich sind, sehr gut löslich in Chloroform, aus dem sie durch Ligroinzusatz gefällt werden können. Es schmilzt bei 171 bis 173°; die noch nicht ganz gereinigte Substanz färbt sich auch im Dunkeln rasch gelb.

0·2000 *g* Substanz ergaben bei 744 *mm*, $t = 22°$, 14·6 *cm*³ feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3N_2$
N.........	8·3	8·1

7. **Salzsaurem Semicarbazid** unter Zusatz von wässeriger Natriumacetatlösung: Vanillinsemicarbazid vom Schmelzpunkt 229°. Es ist schwer löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, Äther, Ligroin, Benzol, Toluol, leicht löslich in Eisessig, aus dem es durch Wasserzusatz gefällt werden kann. Während eine geringe Menge Mineralsäure bereits genügt, um Schiff'sche Basen in ihre Bestandteile zu zerlegen, übt Essigsäure eine derartige Spaltung nicht aus.

0·1534 *g* Substanz ergaben bei $b = 746$ *mm*, $t = 24°$, 28·0 *cm*³ feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}O_3N_3$
N.........	20·6	20·1

V. Piperonilidenanilin.

Die Verbindung des Piperonals mit Anilin wurde von Lorenz zuerst beschrieben und besitzt den Schmelzpunkt von 65°.[1]

Man erhält daraus:

1. Mit **Benzylphenylhydrazin** das Piperonalbenzylphenylhydrazon. Die Nadeln sind von weißer Farbe und

[1] Lorenz, Berl. B. *14*, 793 (1881).

schmelzen bei 127 bis 130°. Es löst sich in Alkohol und Ligroin schwer, dagegen sehr leicht in Chloroform, aus dem es durch Zusatz von Ligroin oder Alkohol leicht gefällt werden kann.

0·2117 *g* Substanz ergaben bei $b = 733$ *mm*, $t = 17°$, 16·1 *cm*³ feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2N_2$
N.........	8·6	8·5

2. **Salzsaurem Semicarbazid** unter Zusatz von wässeriger Natriumacetatlösung: Piperonalsemicarbazid. Es kristallisiert in weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 230 bis 233°, ist schwer löslich in Alkohol, Wasser, Ligroin, Chloroform, leicht löslich in Eisessig, daraus durch Verdünnen fällbar.

0·1724 *g* Substanz ergaben bei $b = 734$ *mm*, $t = 18°$, 31·5 *cm*³ feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9O_3N_3$
N.........	20·7	20·3

3. **Salzsaurem Hydroxylamin** unter Zusatz von wässeriger Natriumacetatlösung lieferte das von Marcus beschriebene Piperonaloxim vom Schmelzpunkt 104°.[1]

VI. Anilinoopiansäure.

Liebermann's Anilinoopiansäure[2], welche, da sie in Natriumcarbonat und kaltem Ammoniak unlöslich ist, als ein Derivat der Lactonform der Opiansäure aufgefaßt werden muß, reagiert auch mit Phenylhydrazin. Erwärmt man es eine Viertelstunde am Wasserbade in Benzollösung mit einer molekularen Menge Phenylhydrazin, so setzt es sich glatt in die reinweißen Prismen des Opianylphenylhydrazids (Phenylopiazon) vom

[1] Berl. B. 24, 3656 (1891).
[2] Berl. B. 19, 2284 (1886).

Schmelzpunkt 175° um, das zum Vergleich auch nach Liebermann's Vorschrift[1] direkt dargestellt worden ist.

Ein negatives Resultat ergab einzig und allein ein Versuch einer solchen Verdrängung bei der

VII. Anilbrenztraubensäure.

Sie wurde nach der Vorschrift von Böttinger[2] dargestellt und ganz rein weiß erhalten, nicht gelb, wie sie von Simon[3] beschrieben wird. Wäscht man den so dargestellten Körper beim Absaugen von der Mutterlauge sogleich mit kaltem Äther nach und preßt ihn umgehend auf Ton ab, so erhält er sich auch wochenlang rein weiß, selbst beim Stehen an der Luft, während er sonst in kürzester Zeit gelb gefärbt erscheint. Diese Anilbrenztraubensäure hat den Schmelzpunkt von 122°, wie von Böttinger angegeben worden ist. Die Säure wurde, in Äther suspendiert, mit einer äquivalenten Menge Phenylhydrazin eine Viertelstunde erhitzt, ein zweites Mal mit einem Überschuß an Phenylhydrazin. Ein kleiner Teil verharzte, die übrige Anilbrenztraubensäure wurde unverändert zurückgewonnen. In alkoholischer Lösung war die Verharzung in höherem Maße eingetreten; bei Erhitzen mit Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel am Wasserbad konnte kein fester Körper isoliert werden. Die Annahme einer Umlagerung der Anilbrenztraubensäure in die tautomere Form, die α-Anilidoacrylsäure, dürfte eine Erklärung für das Ausbleiben der Reaktion im vorliegenden Falle bieten. Daß dieses nicht in der Ketonnatur der Brenztraubensäure beruhen kann, dafür liefert das Benzophenon ein Beispiel, da bei seiner Anilinverbindung die Verdrängung auch durchführbar ist.

VIII. Benzophenonanilid.

Das Benzophenonanilid vom Schmelzpunkt 110° wurde nach den Angaben von Graebe[4] dargestellt und das Präparat

---

1 Berl. B. *19*, 764 (1886).
2 A. 188, 336 (1887).
3 Bull. XIII, 337 (1895).
4 Berl. B. *32* (2), 1680 (1899).

aus Methylalkohol umkristallisiert, der sich dafür besser als Äthylalkohol eignet, weil die Verbindung sich in ersterem in der Kälte weniger löst. Nach viertelstündigem Erwärmen der alkoholischen Lösung von Benzophenonanilid und Phenylhydrazin wurde die Anilinverbindung unverändert wieder erhalten. Erwärmt man jedoch Benzophenonanilid mit Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel eine Stunde am Wasserbad, so erhält man nach dem Erkalten auf Zusatz von Alkohol ausschließlich Benzophenonphenylhydrazon[1] vom Schmelzpunkt 134° in Prismen von rein weißer Farbe in Übereinstimmung mit dem nach den Angaben Emil Fischer's dargestellten Präparat. Es findet daher diese Verdrängung auch bei Anilidoverbindungen statt, die sich von Ketonen ableiten. Die Schwierigkeit, sich solche Verbindungen zu verschaffen, war jedoch ein Hindernis für die weitere Prüfung.

IX. Anilinsubstituierte Benzalaniline.

1. **Benzal-*m*-nitranilin**[2] vom Schmelzpunkt 73° gibt mit Phenylhydrazin Benzalphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 156°.

2. **Benzal-*o*-toluidin**[3] vom Siedepunkt 310° bei $b = 744\,mm$ gibt mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung eine fast theoretische Ausbeute an Benzalphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 156°.

3. **Benzal-*m*-xylidin** ergibt beim Erwärmen mit Phenylhydrazin Benzalphenylhydrazon.

4. **Benzal-β-Naphtylamin** vom Schmelzpunkt[4] 102 bis 103° liefert mit Phenylhydrazin Benzalphenylhydrazon.

Bei der eingangs erwähnten Arbeit über die Substituierung der Oximidogruppe durch Phenylhydrazin beobachtete Fulda, daß eine Umkehrung des Vorganges bei Anwendung eines Überschusses an Hydroxylamin möglich sei.

[1] Berl. B. *17*, 576 (1883).
[2] Lazorenko, J. 1870, 760.
[3] Etard, Bull. 39, 530 (1883).
[4] Claisen, A. 237, 273 (1887).

Eine ähnliche Rückbildung der Schiff'schen Base aus dem Hydrazon bei Anwendung einer größeren Anilinmenge findet nicht statt. Es wurde zu diesem Zwecke Benzalphenylhydrazon mit der dreifach molekularen Menge Anilin in alkoholischer Lösung eine Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt. Das Hydrazon wurde sehr rein zurückerhalten. Dann wurde Benzalphenylhydrazon in der fünffachen molekularen Menge Anilin gelöst und am Wasserbad eine Stunde erhitzt und endlich Benzalphenylhydrazon mit der zehnfach molekularen Menge Anilin ohne weiteres Lösungsmittel eine Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt. In beiden Fällen wurde nach dem Erkalten mit verdünntem Alkohol Benzalphenylhydrazon herausgefällt. Die Ausbeute war quantitativ und das Hydrazon von besonderer Reinheit. Ein gleicher Versuch der Verdrängung des Phenylhydrazinrestes durch Anilin wurde bei Opianylphenylhydrazid gemacht und ebenfalls ein negatives Resultat erhalten, gleichviel, ob das Hydrazid in alkoholischer Lösung oder direkt mit Anilin durch eine halbe Stunde erhitzt wurde.

Mit Rücksicht auf diese Reihe von Versuchen läßt sich somit sagen:

Schiff'sche Basen, gleichviel aus welchem Aldehyd und aromatischer Base sie entstanden sein mögen, spalten bei Einwirkung von Phenylhydrazin (Substitutionsprodukte, assymetrische sekundäre Phenylhydrazine) den Anilinrest schon bei gewöhnlicher Temperatur ab und bilden das entsprechende Hydrazon.

Die Reaktion ist auch bei Anilinverbindungen der Ketone durchführbar und verläuft stets in fast theoretischer Ausbeute. Umgekehrt ist die Verdrängung des Phenylhydrazinrestes durch Anilin auch bei Anwendung eines Überschusses von Anilin nicht möglich.

Zum Schlusse sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, für die Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit in Rat und Tat in so reichem Maße angedeihen ließ, meinen aufrichtigsten und innigsten Dank zu sagen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten **Abteilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere, sowie aus jenem der theoretischen Medizin

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 10 K oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 3 K oder 3 Mark.

